This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

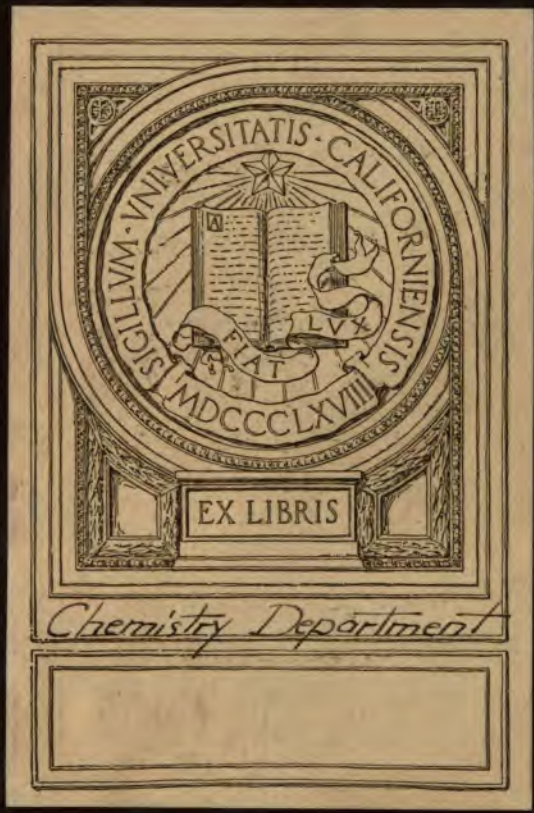
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

MEM KATH MIM LIBRARY

CHEM. BLDG. U. C


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
Chemistry Department

547
N55

Chemie

der

Organischen Farbstoffe.

Von

Dr. R. Nietzki,
Professor an der Universität zu Basel.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1894.

Chem. Dept.

UNIV. OF
CALIFORNIA

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Vorwort zur ersten Auflage.

Vor beinahe drei Jahren habe ich für das von A. Ladenburg herausgegebene „Handwörterbuch der Chemie“ einen Artikel verfasst, welcher eine gedrängte, aber doch zugleich möglichst erschöpfende Geschichte der organischen Farbstoffe enthalten sollte.

Die gute Aufnahme, welche die im Buchhandel erschienenen, nunmehr vergriffenen Separatabdrücke dieses Artikels gefunden haben, veranlasste mich, mit theilweiser Benutzung des letzteren, das vorliegende Werkchen herauszugeben.

Da der erwähnte Artikel als Theil eines Sammelwerkes kein einheitliches in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, so war hier zunächst eine Ergänzung der fehlenden Abschnitte, von denen einige an anderen Stellen des Hauptwerkes behandelt waren, nöthig.

Andrerseits war im Laufe der verflossenen Zeit viel neues Material hinzugekommen, und manche Anschauungen über die Constitution einzelner Farbstoffe waren inzwischen modificirt worden.

Schliesslich wäre für manche Abschnitte eine grössere Ausführlichkeit erwünscht gewesen, als es der beschränkte Raum des Handwörterbuches gestattete.

Alle diese Umstände veranlassten mich, das frühere Werkchen einer vollständigen Umarbeitung zu unterwerfen. Die schon früher versuchte Eintheilung der Farbstoffe in natürliche chemische Gruppen konnte in Folge unserer inzwischen erheblich vorgeschrittenen Kenntnisse consequenter

403929

durchgeführt werden, und die ganze Anordnung ist in Folge dessen eine wesentlich andere geworden.

Das Werkchen kann deshalb nicht als eine zweite Auflage des früheren Handbuchartikels gelten, und da ich mir das Ziel gesetzt habe, die Farbstoffe vom möglichst rein chemischen Standpunkt zu behandeln, dem Ganzen mithin die Form eines kleinen chemischen Handbuches zu geben, habe ich für dasselbe den Titel „Chemie der organischen Farbstoffe“ gewählt.

Wie in dem früheren, so ist auch im vorliegenden Werk der Schwerpunkt auf die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und Farbstoffcharakter gelegt.

Die technische Darstellung der Farbstoffe konnte auch hier nur im Princip behandelt werden, da ein näheres Eingehen auf technische Details meist nur zur Wiedergabe veralteter, oder sehr schnell veraltender Fabrikationsrecepte führt.

Etwas eingehender als früher habe ich hier die Anwendung der einzelnen Farbstoffe und die Art und Weise ihrer Application anf der Faser behandelt. Doch konnte auch dieser Punkt nur in aller Kürze berücksichtigt werden, während ich hier den Praktiker auf das vorzügliche Buch von J. J. Hummel, Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern (deutsch von Dr. E. Knecht. Verlag von J. Springer, Berlin) verweisen kann, welches das vorliegende Werkchen in dieser Richtung ergänzen mag.

Basel, im Oktober 1888.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Fast sechs Jahre sind vergangen, seit die erste Auflage des vorliegenden Buches, eine Umarbeitung und Vervollständigung des in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie abgedruckten Artikels „organische Farbstoffe“ im Buchhandel erschien. Dass die Fassung des Buches, namentlich aber die darin zum ersten Mal versuchte Eintheilung der Farbstoffe in natürliche Gruppen, den Beifall der Fachgenossen gefunden hat, beweist wohl am besten die Thatsache, dass diese Eintheilung sich jetzt allgemein eingebürgert hat und von allen Herausgebern anderer Werke auf dem Gebiete der Farbstoffchemie meistens unverändert benutzt worden ist.

Sechs Jahre bedeuten viel in einem Gebiete, welches so rasch fortschreitet, wie die Chemie der organischen Farbstoffe. Das Material hat sich inzwischen in einer fast unheimlichen Weise vermehrt, so dass es nicht ganz leicht war, die ursprüngliche knappe Form des Buches zu retten und dabei doch den Anforderungen an möglichste Vollständigkeit gerecht zu werden.

Einige ganz neue Farbstoffklassen (z. B. Oxyketone und Thiazone) sind hinzugekommen, andere, wie die Azokörper, haben sich mit Bezug auf die Anzahl ihrer bekannten Repräsentanten verdoppelt.

Bei einigen Farbstoffklassen (z. B. Induline) hat sich das Dunkel, welches ihre Constitution umgab, inzwischen gelichtet und man konnte sie unschwer in schon bekannte Gruppen einreihen.

Alle diese Umstände machten eine völlig neue Umarbeitung ganzer Abschnitte der ersten Auflage nothwendig.

Noch mehr wie in der ersten Umarbeitung des Handbuchartikels musste jetzt auf erschöpfende Behandlung des Materials verzichtet und im Interesse der Kürze alles unwesentlich erscheinende bei Seite gelassen werden. Trotzdem war eine Vermehrung der Seitenzahl von 251 auf 323 unvermeidlich gewesen.

Hoffen wir, dass sich auch diese Ausgabe der guten Aufnahme in ihrem Leserkreise erfreuen möge, welche den beiden andern zu Theil wurde.

Basel, im Juli 1894.

Der Verfasser.

Die im Text enthaltenen Ziffern beziehen sich auf die am Schlusse des Werkes zusammengestellten Literaturangaben des betreffenden Abschnittes.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung . . . . . 1—23

Ursache der Färbung S. 1. — Chromophore, Chromogene S. 3. — Färbeprocess S. 3. — Constitution der Chromogene S. 5. — Salzbildner, Auxochrome S. 13. — Saure und basische Farbstoffe S. 15. — Beizenfarbstoffe S. 16. — Probefärben S. 17. — Zeugdruck S. 17. — Darstellung und Geschichte der künstlichen Farbstoffe S. 18. — Eintheilung der Farbstoffe in natürliche Gruppen S. 22.

I. Nitrokörper . . . . . 24—28

Allgemeines S. 24. — Dinitrophenolsulfosäure, Trinitrophenol (Pikrinsäure), Dinitrokresol S. 25. — Dinitronaphtol, Dinitronaphtolsulfosäure S. 26. — Tetranitronaphtol, Tetranitrodiphenol, Hexanitrodiphenylamin S. 27. — Salicylgelb, Isopurpursäure S. 28.

II. Azofarbstoffe . . . . . 29—76

Allgemeines S. 29.

I. Amidoazoverbindungen . . . . . 36—44

Amidoazobenzol S. 36. — Amidoazobenzolsulfosäuren S. 37. — Dimethylamidoazobenzol S. 38. — Phenylamidoazobenzol und Sulfosäure S. 39. — Amidoazotoluole S. 40. — Amidoazotoluole, Diamidoazobenzol S. 41 und 42. — Triamidoazobenzol, Benzolazonaphtylamin S. 43. — Amidoazonaphtalin S. 44.

II. Oxyazoverbindungen . . . . . 45—58

Oxyazobenzol, Dioxyazobenzol S. 45. — Naphtolazofarbstoffe S. 46. — Naphtolsulfosäuren (Constitution) S. 47—52. — Azobenzol-αNaphtol und βNaphtol S. 53. — Sulfosäuren derselben S. 54. — Azofarbstoffe aus βNaphtoldisulfosäuren S. 55—56. — Naphtalinazo-Naphtole und Sulfosäuren S. 56—58.

III. Azofarbstoffe aus Carbonsäuren . . 58—60

IV. Dioxynaphtalinfarbstoffe . . . . 60—62

V. Tetrazo- oder Disazofarbstoffe . . . 62—74

Azofarbstoffe aus Amidoazoverbindungen S. 64—69. — Azofarbstoffe aus Benzidin und analogen Basen S. 69. — Naphtylamin- und Amidonaphtolsulfosäuren (Constitution) S. 70—71.

Seite

— Baumwollazofarbstoffe (Zusammenstellung) S. 73. — Azarin S. 74. — Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser S. 75. — Nitrosaminroth S. 76.

III. Hydrazonfarbstoffe . . . . . 77—79

Allgemeines S. 77. — Tartrazin S. 78. — Nitrirte Tartrazine, Phenylhydrazone von Benzil, Phenanthren- und Retenchinon S. 79.

IV. Oxychinone und Chinonoxime . . . . . 80—99

Allgemeines S. 80. — Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) S. 81. — Isonaphtazarin S. 82.

Anthrachinonfarbstoffe . . . . 82—89

Alizarin S. 83. — Künstliche Darstellung und Anwendung S. 85—88. — Alizarinsulfosäure, Nitroalizarin S. 89.

Trioxyanthrachinone . . . . . 89—92

Purpurin S. 90. — Isopurpurin, Flavopurpurin S. 91. — Anthragallol S. 92.

Tetraoxyanthrachinone. . . . . 92—97

Alizarinbordeaux, Anthrachryson S. 93—94. — Alizarincyanin (Pentaoxyanthrachinon), Hexaoxyanthrachinone: Rufigallussäure, Anthracenblau S. 94. — Alizarinblau S. 95. — Alizaringrün und Alizarinindigblau S. 96.

Chinonoxime . . . . . 97—99

Dinitrosoresorcin, Naphtochinonoxime S. 98. — Naphtolgrün, Dioxin S. 99.

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe . . . . . 100—159

I. Diphenylmethanfarbstoffe . . . 100—107

Diamidobenzophenon, Diamidodiphenylmethan S. 101. — Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzhydrol S. 102. — Auramin S. 103. — Leukoauramin, Phenylauramin S. 104. Pyronin S. 105.

II. Triphenylmethanfarbstoffe . . . 107—159

Allgemeines S. 107. — Rosanilinfarbstoffe S. 112. — Diamidotriphenylmethan S. 112. — Malachitgrün S. 113. — Nitroderivate desselben S. 115. — Brillantgrün S. 115—116. — Säuregrün S, Patentblau S. 116. — Triphenylmethan-Azofarbstoffe, Rosamine S. 118. — Pararosanilin S. 119. — Methylviolett S. 121. — Tetramethyl- und Pentamethylpararosanilin S. 123. — Hexamethylpararosanilin S. 124. — Säureviolett, Formylviolett, Methylgrün S. 125. — Rosanilin (Fuchsin) S. 127. — Technische Darstellung S. 127—128. — Bedingungen der Rosanilinbildung, Rosanilinbase S. 129. — Salze, Rosanilinsulfosäure (Säurefuchsin) S. 130. — Derivate des Rosanilins, Jodgrün S. 131. — Hofmann's Violett, Acetyl- und Benzoylrosanilin S. 132. — Nebenprodukte der Rosanilindarstellung S. 133. — Anilinblau S. 133. — Mono- und Diphenylrosanilin S. 135. — Triphenylrosanilin, Sulfosäuren

Seite

desselben, Alkaliblau S. 136. — Wasserblau S. 137. — Diphenylaminblau, Aldehydgrün S. 138. — Diphenylnaphtylfarbstoffe, Victoriablau, Nachtblau, Rosolsäurefarbstoffe S. 140. — Aurin (Pararosolsäure) S. 141. — Rosolsäure S. 142. — Pittakall (Eupittonsäure) S. 143. — Hexamethylpararosanilin, Aurintricarbonsäure S. 144. — Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen S. 145. — Phtaleïne S. 146. — Phtalophenon, Phenolphtaleïn S. 148. — Tetranitrophenolphtaleïn (Aurotin) Fluoran S. 149. — Fluoresceïn S. 150. — Eosin S. 151. — Aether der Eosine, Jodderivate des Fluoresceïns S. 153. — Dinitrodibromfluoresceïn, Chlorbromfluoresceïne (Phloxin, Cyanosin, Rose bengale) S. 154. — Rhodamin S. 155. — Galleïn und Coeruleïn S. 157.

VI. Chinonimidfarbstoffe . . . . . 160—231

Allgemeines 160—163.

1. Indamine . . . . . 164—165

Indamin, Tetramethylindamin S. 164. — Toluylenblau S. 165.

2. Indophenole . . . . . 165—167

Bildung der Indophenole, Eigenschaften, Constitution, Anwendung, Trichlorindophenol S. 165—167.

3. Thiazime und Thiazone . . . . 168—177

Allgemeines S. 168—170. — Lauth'sches Violett (Thionin) S. 170. — Methylenblau S. 171. — Thiosulfatprocess S. 172. — Methylengrün S. 174. — Imidothiodiphenylimid, Thionolin S. 175. — Oxythiodiphenylimid, Thionol, Gallothionin S. 176. — Methylenroth S. 177.

4. Oxazime und Oxazone . . . . 177—190

A. Oxazime S. 178. — Meldola's Naphtolblau S. 179. — Muscarin, Nilblau S. 180. — Cyanamine S. 181. — Dimethylaminblau S. 182. — B. Oxazone S. 182. — Weselsky's Resorcinfarbstoffe (Resorufin, Diazoresorufin) S. 183. — Derivate desselben S. 184. — Resazurin (Diazoresorcin) S. 185. — Orcirufin, Resorufamin, Orcirufamin S. 186. — Dimethyldiamidooxazon S. 187. — Gallocyanin S. 188. — Prune, Delphinblau, Gallaminblau S. 189. — Liebermann's Phenolfarbstoffe S. 190.

5. Azinfarbstoffe . . . . . 191—216

Allgemeines S. 191—194. — A. Eurhodine (Amidoazine) S. 195—197. — Diamidoazine S. 198. — Toluylenroth S. 199. Toluylenviolett S. 200. — B. Eurhodole S. 200. — Monooxyazine S. 201. — Dioxyazine S. 202. — C. Safranine Algemeines S. 202—207. — Phenosafranin S. 207. — Derivate desselben S. 208—210. — Tolusafranin, Aposafranin S. 211. — Safraninähnliche Farbstoffe S. 212. — Safranol S. 213. D. Magdalaroth S. 214. — E. Mauveïn S. 215—216.

6. Induline . . . . . 217—229

Allgemeines S. 217—220. — A. Reine Benzolinduline S. 220. — Einfachstes Indulin, Phenylindulin, Amidophenylindulin

Seite

S. 221. — Anilidoindulin, Indazin, Indulin 3 B und 6 B S. 222. — Paraphenylenblau, B. Rosinduline S. 223. — Rosindulin, Rosindon S. 225. — Phenylrosindulin, Azocarmin S. 226. — Amidophenylrosindulin, Isorosinduline, Basler Blau S. 227. — Naphtinduline S. 228. — Naphtylviolett, Naphtylblau S. 229.

7. Chinoxalinfarbstoffe . . . . 229—230

8. Fluorindine . . . . . 230—231

VII. Anilinschwarz . . . . . 232—240

Bildung, Zusammensetzung, Eigenschaften, Geschichte S. 232—237. — Technische Anwendung S. 237—240.

VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe . . . . . 241—255

Allgemeines S. 241—242.

1. Chinolinfarbstoffe . . . . . 242—247

Cyanine S. 242. — Chinolinroth S. 243. — Chinolingelb (Chinophtalon), Flavanilin S. 244. — Berberin S. 246.

2. Acridinfarbstoffe . . . . . 247—255

Bildung, Constitution 247—248. — Diamidoacridin, Acridingelb, Acridinorange S. 249. — Diamidophenylacridine, Benzoflavin, Chrysanilin S. 250. — Flaveosin S. 254.

IX. Thiazolfarbstoffe . . . . . 256—259

Allgemeines S. 256. — Dehydrothiotoluidin, Primulin S. 257. — Thioflavine, Chloramingelb, Thiazol-Azofarbstoffe S. 258. — Clayton-Gelb, Thiazolgelb S, Erica S. 259.

X. Oxyketone und Xanthone . . . . . 260—265

Allgemeines S. 260. — Oxyketonfarbstoffe, Gallacetophenon, Trioxybenzophenon, Xanthone, Euxanthon S. 261. — Euxanthinsäure S. 262. — Galloflavin, Ellagsäure S. 264. — Dioxycumarin, Styrogallol S. 265.

XI. Indigofarbstoffe . . . . . 266—286

Allgemeines S. 266.

Derivate des Indols . . . . . 267—277

Indoxyl S. 267. — Indoxylsäure, Oxindol, Dioxindol S. 268. Isatin S. 269. — Isatinsäure S. 270. — Isatogensäure, Diisatogen, Indoxanthinsäure, Indigblau S. 271. — Indigweiss S. 273. — Verwendung des Indigo in der Färberei S. 274. Indigocarbonsäure, Indoin S. 276. — Indigpurpurin, Indirubin, Indigroth S. 277.

Synthesen des Indigblaus . . . . 277—282

Constitution der Indiggruppe . . . 282—286

XII. Farbstoffe unbekannter Constitution . . . . . 287—312

Canarin, Murexid S. 288. — Hämatoxylin S. 289. — Hämateïn S. 290. — Brasilin S. 291. — Brasileïn S. 292. — Morin S. 293. — Maklurin, Quercitrin S. 294. — Quercetin

Seite

S. 295. — Luteolin S. 296. — Bixin S. 297. — Chrysin, Xanthorhamnin, Rhamnetin S. 298. — Curcumin S. 300. — Orseille und Lakmus S. 301—302. — Carthamin, Santalin S. 303. — Alkannin S. 304. — Safranfarbstoffe S. 304. — Lo-Kao (Chinesisches Grün) S. 305. — Cochenille, Carminsäure S. 306. — Carminroth, Ruficoccin S. 307. — Bromcarmin, Constitution des Carminroths S. 308. — Carmin, Anwendung der Cochenille S. 309. — Lak-Lak, Lak-Dye S. 310. — Farbstoff der Purpurschnecke, Cachou de Laval S. 311.

Nachträge 312

Literaturnachweis . . . . . 313—323

Sachregister . . . . . 324—329

Berichtigungen.

Seite 6 Zeile 6 von oben statt: Letzteren lies: Ersteren.
- 20 - 8 - unten - Rosenstiel - Rosenstiehl.
- 25 - 13 - oben - Prikrinsäure lies: Pikrinsäure.
- 37 bei Amidoazobenzoldisulfosäure zu ergänzen: Echtgelb, Säuregelb.
- 39 Zeile 1 von unten statt: indiene lies: indien.
- 143 - 16 - oben - Hexaoxymethylaurin lies: Hexamethoxylaurin.
- 148 Fussnote statt: Maier lies: Meyer.
- 149 Zeile 13 von oben zu ergänzen: Literaturnachweis (*95*).
- 296 - 7 - unten } statt: Phoroglucin lies: Phloroglucin.
- 298 - 10 - oben }

UNIV. OF CALIFORNIA

Einleitung.

Gewisse chemische Individuen besitzen die Eigenschaft, nur einzelne Bestandtheile des weissen Lichtes zu reflectiren oder durchzulassen, die anderen jedoch zu absorbiren. Mit anderen Worten: solche Körper erscheinen in einer eigenthümlichen, mehr oder weniger charakteristischen Färbung. Derartige Körper finden sich unter den sogenannten chemischen Elementen, und es kann die Färbung derselben je nach Form und Aggregatzustand eine ganz verschiedene sein. Einige Elemente (z. B. das Chrom) bilden durchweg gefärbte Verbindungen, bei anderen ist eine Färbung der Letzteren gewissermaassen als ein Ausnahmsfall zu betrachten, und hängt dann, wenn dieselbe nicht durch ein hinzugetretenes farbgebendes Element bedingt ist, von der Constitution der Verbindung ab.

In letztere Kategorie müssen die gefärbten Kohlenstoffverbindungen gestellt werden.

Von den sogenannten organischen Verbindungen, welche neben dem nie fehlenden Kohlenstoff meistens Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, ist ein grosser, und wohl bei Weitem der grösste Theil ungefärbt. Andererseits geht der Kohlenstoff mit denselben Elementen oft Verbindungen ein, deren Färbung an Intensität und Charakter diejenigen aller anderen Elemente weit übertrifft.

Solche gefärbte Kohlenstoffverbindungen unterscheiden sich häufig in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig oder gar nicht von anderen gänzlich farblosen.

Aus letzterer Thatsache geht nun mit Sicherheit hervor, dass es lediglich die Structur dieser Verbindungen ist, welche in einem Fall die Färbung und im andern die Farblosigkeit bedingt.

Wie die farblosen, so werden auch die gefärbten Kohlenstoffverbindungen im Lebensprocess der Thiere und Pflanzen gebildet, und solche Verbindungen sind es, welche schon in den ältesten Zeiten als Farbmaterialien Verwendung gefunden haben.

Obwohl die in der Natur vorkommenden Farbstoffe schon seit längerer Zeit Gegenstand ausführlicher chemischer Untersuchungen gewesen sind, haben uns Letztere doch der allgemeinen Kenntniss der gefärbten Kohlenstoffverbindungen nur wenig näher geführt.

Erst als es gelang, Farbstoffe auf synthetischem Wege künstlich darzustellen, haben wir nach und nach die Constitution eines grossen Theils dieser Körper näher kennen gelernt.

So wenig man bis jetzt auch etwas über die eigentliche Ursache der Färbung weiss, ist man doch zu der Erkenntniss gelangt, dass diese Färbung eine Charaktereigenschaft ganzer Klassen von chemischen Verbindungen ist, und ist durch die genauere Kenntniss der Constitution dieser Verbindungen in Stand gesetzt, auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Färbung und chemischer Structur zu schliessen.

Es ist zweifellos, dass die Färbung organischer Kohlenstoffverbindungen durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwerthiger Gruppen in denselben, bedingt wird.

Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementar-Atomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, dass sie Wasserstoff aufzunehmen im Stande sind: Sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff (meistens 2 Atomen) verlieren dieselben die Fähigkeit Färbung zu erzeugen.

Die Folge davon ist, dass sich alle gefärbten Kohlenstoffverbindungen durch nascenten Wasserstoff in ungefärbte Körper verwandeln lassen.

Allerdings können sich hier auch andre Processe, als eine blosse Wasserstoffaddition abspielen. So z. B. wird die Nitrogruppe durch Reduktion in eine Amidogruppe übergeführt, die sich durch Oxydation nicht mehr glatt in die Nitrogruppe zurückverwandeln lässt. Ebenso wird die Azogruppe in zwei Amidogruppen gespalten. Als Zwischenprodukte treten im letzteren Falle jedoch häufig Hydrazokörper auf, und diese können als Prototypen einer Reihe von farblosen Substanzen angesehen werden, welche man Leukokörper nennt. Ein grosser Theil der Farbstoffe geht bei der Reduktion in solche Leukokörper über, welche meist um zwei Wasserstoffatome reicher sind als der Farbstoff, und die sich durch Oxydation wieder in Letzteren zurückführen lassen.

Diese Thatsache veranlasste Gräbe und Liebermann schon im

Jahre 1867 (Berichte I, S. 106) in den gefärbten Kohlenstoffverbindungen, welche durch Reduktion in Leukokörper übergehen, eine Bindung der farbgebenden Gruppen in der Weise, wie sie damals zwischen den Sauerstoffatomen des Chinons allgemein angenommen wurde, zu vermuthen. Im Jahre 1876 stellte O. N. Witt (Ber. IX, S. 522) eine ausführlichere Theorie über das Wesen der Farbstoffe auf, welche sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lässt:

Die Farbstoffnatur eines Körpers ist bedingt durch die Anwesenheit einer gewissen Atomgruppe, welche als farbgebende Gruppe oder Chromophor zu bezeichnen ist.

Durch Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, welcher jedoch kein eigentlicher Farbstoff ist; für die Erzeugung eines solchen ist der Eintritt eines oder mehrerer Radikale nothwendig, welche dem Körper salzbildende (saure oder basische) Eigenschaften verleihen.

Solche Körper, welche nur das Chromophor enthalten, bezeichnet Witt als „Chromogene". Erst durch Eintritt von salzbildenden Gruppen werden die Chromogene zu wirklichen Farbstoffen.

Es ist hier vor Allem nöthig, den Unterschied zwischen gefärbten Körpern und eigentlichen Farbstoffen etwas näher zu präcisiren.

Wir verstehen unter wirklichen Farbstoffen solche Körper, welche ausser ihrer eigentlichen Färbung noch die Eigenschaft des Färbens besitzen. Es beruht Letztere auf einer eigenthümlichen Verwandtschaft der Farbstoffe zur Faser, namentlich zur Thierfaser.

Bringt man beispielsweise einen Seidenstrang in die Lösung eines Farbstoffs, so färbt sich der Erstere nach und nach, während die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu concentrirt war, schliesslich ihren Farbstoffgehalt verliert.

Diese Eigenschaft des Anfärbens kommt nun hauptsächlich solchen Körpern zu, welche einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säure- oder Basencharakter besitzen.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Erscheinung, wenigstens in vielen Fällen, mit einer theils basischen, theils sauren Eigenschaft der Faser zusammenhängt, welche sich in einem Fall der Farbsäure, im andern der Farbbase gegenüber geltend macht.

Gewisse Thatsachen sprechen dafür, dass die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen, in welchen die Faser, nach Art einer Amidosäure, in einem Fall die Rolle einer Säure, im andern die Rolle einer Base spielt.

Das Rosanilin ist z. B. in Form seiner freien Base ungefärbt, während seine Salze gefärbt sind. Bringt man jedoch in die farblose Lösung der Rosanilinbase einen Woll- oder Seidenstrang und erwärmt die Flüssigkeit, so färbt sich der Strang intensiv roth, und zwar ebenso intensiv, als ob die entsprechende Menge von Rosanilinchlorhydrat oder eines andern Rosanilinsalzes angewendet wurde. Diese Erscheinung ist kaum anders zu erklären, als dass die farblose Rosanilinbase mit der Faser eine Verbindung eingeht, welche sich wie ein Salz des Rosanilins verhält und wie dieses gefärbt ist. Die Faser spielt in dieser Verbindung die Rolle einer Säure.

Salze von Farbbasen werden vermuthlich durch den Färbeprocess zerlegt, wenigstens erklärt diese Annahme die Thatsache, dass gewisse sehr stark basische Farbstoffe in Form ihrer Salze die Wolle nicht anfärben. Ein solcher Farbstoff ist z. B. das Methylgrün. Seine Salze sind wie die aller Ammoniumbasen sehr beständig, ein hineingebrachter Wollstrang vermag dieselben nicht zu zerlegen und wird deshalb nicht gefärbt. Die Färbung findet jedoch statt, wenn man das Bad durch Ammoniak schwach alkalisch macht. Die Seidenfaser scheint stärker saure Eigenschaften zu besitzen als die Wollfaser, da sie auch durch derartige Farbstoffe gefärbt wird.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich beim Anfärben einiger sauren Farbstoffe. Die thierische Faser ist meist nicht im Stande die Salze der Farbsäuren zu zerlegen, und Letztere müssen durch Zusatz einer stärkeren Säure in Freiheit gesetzt werden.

Einige Farbsäuren (z. B. die Sulfosäuren der Amidoazokörper) besitzen eine andere Färbung als ihre Alkalisalze. Hier tritt nun die Erscheinung ein, dass die freie Sulfosäure die Faser nicht mit der ihr eigenthümlichen Farbe, sondern mit der ihrer Alkalisalze anfärbt. Die Faser muss hier also die Rolle einer Base spielen.

Schwieriger ist wohl vom chemischem Standpunkt die Eigenschaft einiger natürlichen Farbstoffe (Curcumin, Carthamin, Orleans), sowie vieler Azofarbstoffe, sich mit der Pflanzenfaser direkt zu vereinigen, erklärbar. Verschiedene Tetrazofarbstoffe fixiren sich in Form der Salze ihrer Sulfosäuren direkt auf ungebeizter Baumwolle.

Einige Pflanzengewebe, z. B. die Jute (Bastfaser von *Corchorus*-Arten), besitzen in Folge ihres Gehaltes an inkrustirenden Substanzen die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe direkt zu fixiren. Bemerkenswerth ist ferner die Eigenschaft einiger basischen Farbstoffe, auf

präcipitirtem Schwefel, gallertartiger Kieselsäure, Kieselguhr etc. anzufärben.

Schliesslich sind hier noch die Eigenschaften der sogenannten Oxycellulose zu erwähnen.

Behandelt man reine Pflanzenfaser mit Chlor, Chromsäure oder ähnlichen Oxydationsmitteln, so erhält sie dadurch die Eigenschaft basische Farbstoffe zu fixiren.

Der Umstand, dass sich manche der hier erwähnten Thatsachen, wie z. B. das Anfärben von Schwefel, Kieselguhr, ungebeizte Baumwolle etc. durch die oben entwickelte chemische Färbetheorie nicht erklären lassen, veranlasst Viele den Färbeprocess als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt anzusehen, ohne damit eine Erklärung einer solchen Anziehung zu geben. Zwischen beiden schroffen Gegensätzen nimmt eine von O. N. Witt mit grossem Geschick entwickelte Theorie des Färbeprocesses (*34*) eine vermittelnde Stellung ein.

Witt fasst die Färbung der Faser als eine starre Lösung, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in einem erstarrten Glasfluss auf, und vergleicht das Entfärbtwerden einer Farbstofflösung durch einen sich färbenden Wollstrang mit dem Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit Aether.

Es ist hier um so schwieriger für die eine oder andere Ansicht Stellung zu nehmen, als der Unterschied zwischen chemischer Verbindung, Lösung, und mechanischer Anziehung keineswegs ganz scharf zu definiren ist.

Bei einer näheren Betrachtung der Gruppen, welche als Chromophore wirken, sehen wir, dass dieselben in den meisten Fällen aus mehrwerthigen Elementen bestehen, und ausser etwa vorhandenem Kohlenstoff häufig noch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthalten. Die früher[1]) vertretene Anschauung, dass Kohlenwasserstoffe nicht gefärbt sein können, ist durch das Bekanntwerden mehrerer zweifellos gefärbter Kohlenwasserstoffe unhaltbar geworden. Als Beispiel gefärbter Kohlenwasserstoffe können das Carotin und Biphenylenäthen gelten (*35. 36*). Letzterer Kohlenwasserstoff enthält als Chromophor zweifellos die Gruppe $\diagdown\!\!\diagup C = C \diagdown\!\!\diagup$. Durch Reduktion wird er in einen wasserstoffreicheren farblosen Kohlenwasserstoff (Leukokörper) übergeführt, aus dem er durch Oxydation wieder erhalten werden kann.

---

[1]) Vergl. 1. Auflage dieses Buches Seite 2.

Man kann im Allgemeinen die Regel aufstellen, dass eine an sich chromophore Gruppe stets am wirksamsten ist, wenn sie in einem möglichst kohlenstoffreichen Atomcomplex steht. Der Aethylenrest $\gtrless C = C \lessgtr$ besitzt für gewöhnlich nicht die Wirkung eines Chromophors, diese kommt nur in einem Fall wie dem vorliegenden, wo dieser Rest zwischen zwei Diphenylengruppen steht, zur Geltung.

Andererseits kommen selbst die stärksten Chromophore nicht als solche zur Wirkung, wenn sie in kohlenstoffarmen Complexen stehen. Man findet aus diesem Grunde gefärbte Kohlenstoffverbindungen in der Fettreihe nur ganz vereinzelt, sie gehören fast ausschliesslich der aromatischen Reihe an.

Wie schon oben erwähnt, sind die meisten chromophoren Gruppen mehrwerthig. Als einwerthiges Chromophor steht fast vereinzelt die Nitrogruppe da. Diese ist aber für sich allein kaum im Stande einen Kohlenwasserstoff zu färben. Es ist dazu die Gegenwart eines salzbildenden Radikals nöthig, welches vielleicht mit dem Chromophor ein geschlossenes Ganzes bildet.

Aehnlich liegen die Verhältnisse meist, wenn ein mehrwerthiges Chromophor mit je einer Valenz in mehrere Kohlenwasserstoffreste eintritt, welche unter einander nicht in Verbindung stehen, wie dieses z. B. in den einfachen Ketonen der Fall ist, während bei den Doppelketonen (Chinonen), sowie bei ringförmig constituirten einfachen Ketonen (z. B. Diphenylenketon oder Xanthon), Färbung vorliegt.

Das Azobenzol bildet in dieser Hinsicht eine scheinbare Ausnahme (siehe weiter unten).

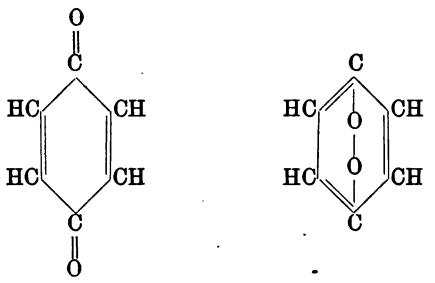
Die Ketongruppe, $C = O$, ist, namentlich wenn sie, wie in den Chinonen, zweimal vorkommt, eines der wichtigsten und häufigsten Chromophore. Das darin enthaltene Sauerstoffatom kann durch andere zweiwerthige Radikale, wie durch Schwefel oder durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffs ersetzt werden, und es entstehen dann die Gruppen $C = S$ und $C = N -$, bei welchen die chromophoren Eigenschaften noch erheblich gesteigert sind.

So sind z. B. die Derivate der meisten einfachen Ketone ungefärbt, die der Thioketone, Ketonimide und Hydrazone gefärbt.

Die Gruppe $C = O$ scheint, wie schon oben bemerkt, nur im geschlossenen Kohlenstoffring als Chromophor zur Geltung zu kommen. Dem Typus der Doppelketone, (Ortho- und Parachinone)

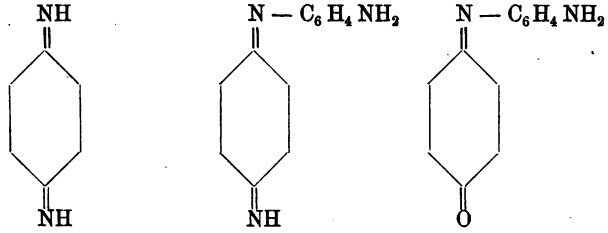
lässt sich eine grosse Anzahl von Farbstoffen unterordnen, und wenn man die heute ziemlich allgemein herrschende Ansicht über die Constitution der Chinone consequent durchführen will, d. h. wenn man die unten stehende Formel I der Formel II vorzieht, so muss auch die Formelschreibweise einer grossen Anzahl von Farbstoffen geändert werden.

I II



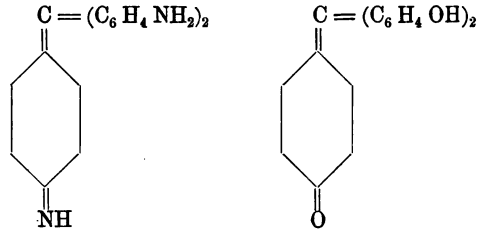
Chinon.

Man muss alsdann in den vom Chinonimid abgeleiteten Indaminen ebenfalls eine Umwandlung der tertiären Kohlenstoffatome in secundäre annehmen.



Chinondiimid. (Unbekannt.) Indamin. Indophenol.

Auch im Rosanilin und in der Rosolsäure kann eine ähnliche Constitution angenommen werden.

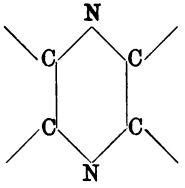


Rosanilin. Rosolsäure.

Hier wäre der Sauerstoff der einen Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest vertreten.

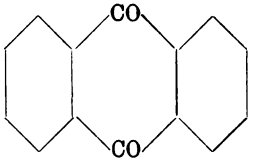
Analog den Parachinonen, sind die Orthochinone z. B. das βNaphtochinon, das Phenanthrenchinon etc. constituirt, diese bilden aber wieder den Uebergang zu einer Reihe von Körpern, die sich in mancher Hinsicht den Parachinonen an die Seite stellen lassen: den Azinen.

Reagirt ein Orthochinon auf ein Orthodiamin, so treten die Sauerstoffatome des Letzteren aus, und an ihre Stelle treten tertiär gebundene Stickstoffatome. Es wird so ein neuer, aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehender sechsgliedriger Ring

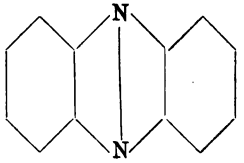


gebildet, welcher sich insofern mit dem Parachinonring vergleichen lässt, als hier die beiden in Parastellung befindlichen chromophoren CO-Gruppen durch tertiäre Stickstoffatome vertreten sind.

Diese Analogie tritt am deutlichsten hervor, wenn man das einfachste aromatische Azin mit dem Anthrachinon vergleicht:

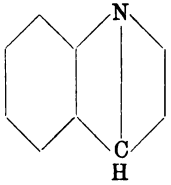


Anthrachinon.

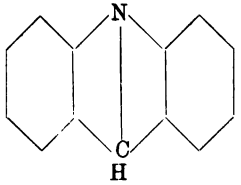


Phenazin.

Den Azinen sind in gewisser Hinsicht das Chinolin und das Acridin analog.



Chinolin.

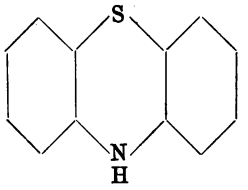


Acridin.

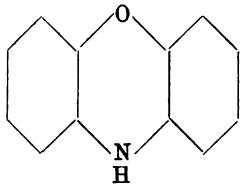
Hier ist nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff vertreten, und wohl

darum die chromogene Natur dieser Körper weniger ausgeprägt wie die der vorigen.

Aehnliche mehrgliedrige Ringe entstehen, wenn ein zweiwerthiges Radikal, wie Sauerstoff, Schwefel, oder die Imidgruppe zwischen die beiden Benzolkerne substituirter Diphenylamine in Orthostellung zum Stickstoff tritt. Zum Beispiel:



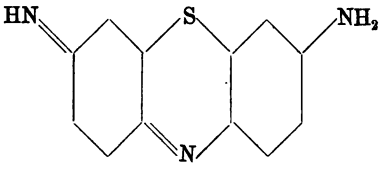
Thiodiphenylamin.



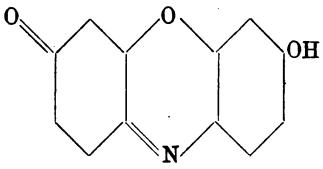
Phenoxazin.

Derartige Ringe wirken aber nicht als Chromophor, denn sie lassen sich nicht ohne Sprengung hydriren. Ihre Para-, Oxy- und Amidoderivate sind jedoch die Leukoverbindungen wichtiger Farbstoffe, der Oxazone und Thiazone (Thionine), welche analog den Indaminen und Indophenolen, einen Parachinonrest enthalten und sich von diesen nur durch das Vorhandensein des in der Orthobindung befindlichen zweiwerthigen Radikals unterscheiden.

Typische Beispiele für solche Constitution bilden folgende Farbstoffe:

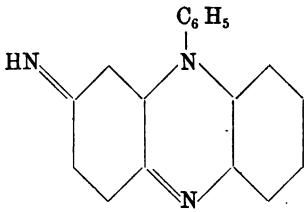


Thionin.

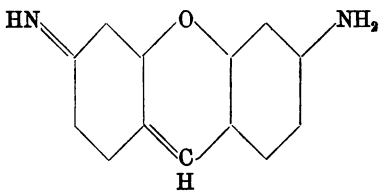


Resorufin.

Als zweiwerthiges Radikal könnte in sonst ganz analog constituirten Körpern auch die freie oder substituirte Imidgruppe, an Stelle des tertiär gebundenen Stickstoffs der dreiwerthige Methanrest $\equiv CH$ oder Phenylmethanrest $\equiv C - C_6H_5$ stehen, wie die folgenden Beispiele zeigen.



Einfachstes Indulin.



Einfachstes Pyronin.

Es lässt sich im Allgemeinen die Regel aufstellen, dass die einfachsten Chromophore zunächst gelbe Farbstoffe erzeugen und dass die Farbe erst bei den stärkeren und complexeren durch Roth in Blau etc. übergeht. So sind z. B. alle wahren Chinolin- und Acridinfarbstoffe gelb gefärbt, während bei den Azinen nur die einfachsten Repräsentanten diese Farbe zeigen, die dann durch Eintritt salzbildender Gruppen in Roth bis Blau übergeht.

In noch anderen Farbstoffen muss der Laktonring $-O-\overset{|}{C}=O$ angenommen werden, in welchem ebenfalls wieder die Sauerstoffatome durch primär gebundenen Stickstoff ersetzt werden können (Indigofarbstoffe).

Ueberblickt man die Constitution der hier behandelten Chromogene, so findet man, dass die meisten derselben das Chromophor in einem geschlossenen Ring als eine Gruppe enthalten, die sich von den übrigen Gliedern durch Valenz und Bindung wesentlich unterscheidet.

Wir sehen z. B. in den nach dem Chinontypus constituirten Körpern zwei secundär gebundene Kohlenstoffatome neben vier tertiären.

Auch wo vier secundäre Kohlenstoffatome vorhanden sind, wie z. B. in der Rhodizonsäure $C_6(OH)_2O_4$, bleibt die Färbung bestehen. Werden aber alle sechs Kohlenstoffatome des Benzols in secundäre übergeführt, wie es beim Trichinoyl oder Perchinon: C_6O_6 der Fall ist, so verschwindet die Färbung völlig[1]).

Das Gleiche geschieht, wenn durch Reduktion das Chinon in Hydrochinon und dadurch sämmtliche Kohlenstoffatome in tertiäre

[1]) Hier muss bemerkt werden, dass Trichinoyl im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, das Hydrat aber auch als zwölffach hydroxylirtes Hexamethylen, $C_6(OH)_{12} + 2H_2O$ aufgefasst werden kann, für dessen Färbung kein Grund vorliegt.

übergeführt werden. Der Versuch, die Färbung der Kohlenstoffverbindungen mit der Existenz eines solchen heterogenen Ringes in Zusammenhang zu bringen, hat an sich viel Verlockendes, aber es ist nicht zu leugnen, dass eine Anzahl von gefärbten Körpern diesen Bedingungen nicht entsprechen. Solche Körper sind unter anderen die Thioketone und Ketonimide, wie z. B. das Tetramethyldiamidothiobenzophenon

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - C_6H_4N(CH_3)_2$$

und das Auramin:

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - C_6H_4N(CH_3)_2,$$

bei denen das Chromophor CS und CNH nicht in einem geschlosssenen Ring, sondern in einer offenen Kette steht.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung, das Tetramethyldiamidobenzophonen ist zwar kaum gefärbt, färbt aber tannirte Baumwolle schwach gelb.

Einige, benachbarte Hydroxylgruppen enthaltende Ketone, z. B. das Gallacetophenon

$$CH_3 - CO - C_6H_2\overset{1.2.3.}{(OH)_3}$$

zeigen, obwohl an sich nur schwach gefärbt, die Eigenschaften kräftiger Beizenfarbstoffe.

Auch die Nitrokörper lassen sich schwierig in obige Reihe bringen, und wir sehen in ihnen fast den einzigen Fall, wo eine einwerthige Gruppe als Chromophor wirkt. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, dass in den amidirten und hydroxylirten Nitrokörpern gewisse Beziehungen zwischen der Nitrogruppe und dem Hydroxyl oder Amid obwalten. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass den Nitrophenolen eine ähnliche Constitution zukommt, wie den Nitrosophenolen, welche gegenwärtig allgemein als Chinonoxime aufgefasst werden.

Eine Klasse von Farbstoffen, deren Eigenschaften mit Bezug auf ihre Constitution auffallen müssen, sind die Azokörper, speciell aber ihr einfachster Repräsentant, das Azobenzol.

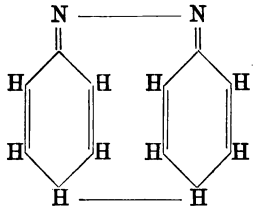
Während wir durch Substitution eines einzelnen Wasserstoffs

in einem Benzolring, selbst wenn zwei solcher Ringe durch ein zweiwerthiges Radikal verkettet werden, wenig oder gar nicht gefärbte Körper erhalten, ist das Azobenzol eine intensiv gefärbte Verbindung und ein starkes Chromogen.

Es liesse dieses an sich fast die Vermuthung aufkommen, dass dem Azobenzol nicht in allen Reaktionen die einfache Constitutionsformel $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$ zukommt, und einzelne Thatsachen könnten hier zu weiteren Speculationen verleiten!

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Azobenzol, namentlich aber das daraus entstehende Hydrazobenzol in ein Derivat des Diphenyls, das Benzidin, übergeht, scheint fast darauf hinzudeuten, dass zwischen den beiden Benzolkernen eine Art von loser Bindung vorliegt. Es liesse sich diese nur mit der Anschauung vereinigen, dass, nach Analogie der Chinone, eine Lösung der doppelten Bindungen im Benzolring stattfindet.

Es käme diese Auffassung in nachstehender Formel zum Ausdruck:



Selbstredend gehören derartige Formeln in das Gebiet der Hypothese, und können nur als Versuche, die sämmtlichen Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, betrachtet werden[1]).

Die substituirten Azokörper, (eigentlichen Azofarbstoffe) lassen sich, auf Grund ihrer weiter unten (Seite 30) besprochenen Tautomerie mit den Hydrazonen, unschwer dem Chinontypus einreihen.

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$ Oxyazobenzol $\quad C_6H_5 - \overset{H}{N} - N = C_6H_4 = O$ = Benzochinonphenylhydrazon.

[1]) Eine Formel, welche sich von der obigen nur dadurch unterscheidet, dass sie statt der Parabindung eine Orthobindung der Benzolkerne enthält, ist unlängst von Armstrong (37) aufgestellt worden. Diese Bindung dürfte aber der Benzidinumlagerung keine Rechnung tragen.

Eine Eigenthümlichkeit der Radikale, welche als Chromophore dienen können, ist die, dass sie dem betreffenden Körper stets eine gewisse Tendenz entweder zur Basicität oder zur Acidität verleihen, dass sie mit andern Worten niemals völlig neutrale Gruppen sind. Durch die eintretenden salzbildenden Gruppen wird diese Eigenschaft nach der einen oder anderen Richtung verstärkt. Wir können die Chromophore nach diesem Verhalten in säurebildende (electronegative) und basenbildende (electropositive) eintheilen.

Die Chinongruppe ist z. B. ein stark säurenbildendes Chromophor. Während die einfach hydroxylirten Kohlenwasserstoffe nur schwach saure Eigenschaften besitzen, ist der Säurecharakter der hydroxylirten Chinone ein sehr starker. Eine ähnliche Wirkung kommt der Nitrogruppe zu. Chromophore, welche neben Stickstoff keinen Sauerstoff enthalten, zeigen die Tendenz zur Basenbildung.

Es bleibt hier noch übrig, die mehrfach erwähnten salzbildenden Gruppen einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Die Wirkung dieser salzbildenden Gruppen kann eine ganz verschiedene sein, und wir sind auch hier berechtigt, dieselben in zwei scharf gesonderte Klassen zu theilen.

Einige, vorzugsweise saure Radikale, wie z. B. die Sulfogruppe SO_3H und die Carboxylgruppe $CO\,OH$, sind im Stande einem Chromogen saure Eigenschaften zu verleihen, ohne die Färbung desselben erheblich zu beeinflussen oder zu steigern. Im Gegentheil drücken diese Gruppen das Färbevermögen häufig bedeutend herab.

Derartige Körper zeigen dann das Verhalten von sauren Farbstoffen und dem eingetretenen Säurerest kommt die Rolle zu, die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln.

Azobenzol hat z. B. als völlig neutraler Körper keine Verwandtschaft zur Thierfaser. Die Sulfosäuren und Carbonsäuren desselben wirken dagegen als schwache Farbstoffe. Ganz anders ist der Einfluss der Hydroxyl- sowie der Amidogruppe.

Diese Radikale ertheilen einerseits dem Chromogen saure oder basische Eigenschaften, andererseits wird aber durch ihren Eintritt die Färbung des Körpers erheblich modificirt, meist gesteigert, häufig sogar erst hervorgerufen. Während die Radikale der ersteren Kategorie (die Sulfo- und Carboxylgruppe) einfach als „Salzbildner“ bezeichnet werden können, möchten wir für die Letzteren die von Witt vorgeschlagene Bezeichnung „Auxochrome“ (*38*) adoptiren.

Diese Gruppen stehen zu dem Chromophor stets in gewissen,

noch nicht aufgeklärten Beziehungen. Wir sehen z. B. an dem oben erwähnten Beispiel der Oxychinone, dass die chromophore Chinongruppe dem auxochromen Hydroxyl stark saure Eigenschaften ertheilt. Ein ähnliches ist in den Phtaleïnen und Rosolsäurefarbstoffen der Fall. Diese Hydroxylgruppen übernehmen aber gleichzeitig die Rolle der Salzbildner: sie sind es, welche die Verwandtschaft zur Faser vermitteln. Etwas anders ist in den meisten Fällen das Verhalten der auxochromen Amidogruppen zu den basenbildenden Chromophoren.

Es kann dieses Verhalten leicht an den basischen Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. am Rosanilin klar gemacht werden. Das Rosanilin enthält das Chromophor $= C = R = NH$, ausserdem aber zwei auxochrome Amidogruppen.

Unstreitig ist es die Imidgruppe des Chromophors, an welche sich bei Bildung der einsäurigen rothgefärbten Rosanilinsalze der Säurerest anlagert und welche auch bei der Fixation auf die Faser die vermittelnde Rolle spielt.

Letzteres geht schon aus dem Umstand hervor, dass sich das Rosanilin mit der rothen Farbe dieser Salze anfärbt, während die durch Absättigen der Amidogruppen entstehenden Salze gelb gefärbt sind.

Fast noch augenfälliger lässt sich ein ähnliches Verhalten an den amidirten Azinen zeigen.

Die Azine enthalten das Chromophor , die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind schwache Basen, deren Salze nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig und in den meisten Fällen roth oder violett gefärbt sind.

Die amidirten Azine, wie z. B. das Toluylenroth (Diamidoazin), sind ziemlich starke Basen, welche auch rothe, aber beständige, einsäurige Salze bilden.

Das Säuremolekül ist aber ebenfalls an die Azingruppe gebunden, und die Amidogruppen treten nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses in Salzbindung, welche hier von einem auffallenden Farbenübergang durch Blau in Grün begleitet wird.

Dass es in der That eine Amidogruppe ist, welche in den blauen Salzen das Säuremolekül fixirt, geht aus dem Verhalten der Diazoverbindungen hervor. Die rothen Diamidoazine bilden blaue oder

violette primäre Diazoverbindungen, deren beständige Salze zweisäurig sind. Der Hinzutritt eines zweiten Säuremoleküls beweist aber, dass das Erste, im rothen Salz enthaltene, keiner Amidogruppe angehören kann, denn sonst müsste diese diazotirt werden und entweder noch eine zweite Diazogruppe eintreten, oder eine nur einsäurige primäre Diazoverbindung entstehen. Hier bleibt aber das schon vorhandene Säuremolekül bestehen und ein zweites tritt, an die Diazogruppe gebunden, hinzu.

Da das Toluylenroth sich aber mit rother, und nicht etwa mit blauer oder grüner Farbe auf der Faser fixirt, so muss auch lediglich die Azingruppe hier die Vereinigung vermitteln.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass die auxochromen Amidogruppen in den angeführten Fällen nur den an sich schwachen Basencharakter des Chromophors verstärken, selbst aber nicht als Salzbildner wirken. Mit dieser Verstärkung wird aber gleichzeitig die Intensität der Färbung bedeutend erhöht, wie denn, nach einem von Witt ausgesprochenen Satz, unter zwei sonst analogen Farbstoffen stets derjenige der bessere ist, welcher die stärksten salzbildenden Eigenschaften besitzt.

Es ergiebt sich daraus von selbst, dass die Gegenwart eines basischen Auxochroms neben einem säurebildenden Chromophor, oder das umgekehrte Verhältniss, stets einen schwachen Farbstoff erzeugt. So z. B. besitzen die Nitraniline nur einen schwachen, die Nitrophenole dagegen einen weit stärkeren Farbstoffcharakter.

Aus dem oben gesagten geht hervor, dass man die wirklichen Farbstoffe, ihrem Verhalten zur Faser gemäss, in zwei grosse Klassen: in basische und saure Farbstoffe eintheilen kann.

Indifferente gefärbte Körper, wie z. B. der Indigo, zeigen an und für sich keine Verwandtschaft zur Faser. Sie können nur zum Färben dienen, wenn sie aus einer löslichen Verbindung unlöslich auf der Faser niedergeschlagen werden (wie bei der Küpenfärbung), oder wenn man ihnen durch Ueberführung in eine Sulfosäure salzbildende Eigenschaften verleiht.

Als neutrale Farbstoffe könnten die Salze gewisser Azosulfosäuren bezeichnet werden, welche sich direkt auf der Pflanzenfaser fixiren.

Basische und saure Farbstoffe fixiren sich im Allgemeinen nur auf der thierischen Faser direkt. Die Pflanzenfaser bedarf einer besonderen Beize.

Für basische Farbstoffe dient zu diesem Zweck ganz allgemein die Gerbsäure, welche mit ihnen schwerlösliche Verbindungen eingeht.

Bringt man z. B. Baumwolle in eine Gerbsäurelösung, so bleibt ein Theil derselben, selbst nach dem Auswaschen, darauf haften. Auf der so behandelten Baumwolle können jetzt die meisten basischen Farbstoffe gerade so gut aufgefärbt werden, wie auf Wolle.

In der Praxis wird die mit Tannin gebeizte Baumwolle häufig noch mit Brechweinstein oder anderen Antimonpräparaten behandelt. Es entsteht dabei eine unlösliche Verbindung der Gerbsäure mit Antimonoxyd, welche mit grosser Leichtigkeit basische Farbstoffe fixirt.

Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Tannin allein hergestellten durch grössere Beständigkeit gegen Seife aus.

Verschiedene saure Farbstoffe zeigen die Eigenschaft mit Metalloxyden unlösliche Lacke zu bilden, welche in ihrer Färbung von dem ursprünglichen Farbstoff ganz verschieden sind, und je nach der Natur der Metalle ganz erheblich variiren.

Es wird diese Eigenschaft vielfach zum Fixiren der Farbstoffe auf der Faser, namentlich auf Baumwolle, benutzt, so ausschliesslich bei den Anthrachinonfarbstoffen, und bei einem grossen Theil der in der Natur vorkommenden Farbkörper.

Die Eigenschaft des „Anfärbens auf metallische Beizen“ ist eine sehr eigenthümliche, und eine Erklärung für dieselbe ist bis jetzt kaum zu geben. Bringt man einen mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeizten Stoff in eine Alizarinflotte, so schlägt sich der betreffende Farbstofflack fest auf der Faser nieder, und geht mit derselben eine innige Verbindung ein, denn eine mikroskopische Untersuchung lässt keine festen Farbstoffpartikel erkennen.

Man sollte nun annehmen, dass alle Farbstoffe, welche mit Metalloxyden schwerlösliche Lacke bilden, auch die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen. Dies ist aber nur bei vereinzelten Körpern der Fall. Die Eosinfarbstoffe, sowie sämmtliche Oxyanthrachinone, bilden schwer lösliche Lacke, aber die ersteren werden gar nicht, von Letzteren nur die Derivate des Alizarins auf Beizen fixirt.

Wie es scheint, ist es nöthig, dass der entstehende Lack eine gewisse Verbindung mit der Baumwollfaser eingehe; wo diese fehlt, haftet derselbe nur oberflächlich und wird schon während der Färbe-

procedur mechanisch entfernt. Die Eigenschaft des Beizenfärbens hängt mit der Constitution, namentlich der relativen Stellung der einzelnen Gruppen zusammen. (Vergl. Oxychinonfarbstoffe.)

Um den Werth eines Farbstoffes als Handelswaare zu bestimmen, giebt es nur ein zuverlässiges Mittel: das Probefärben. Alle zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Titrirmethoden sind mehr oder weniger unzuverlässig und werden durch die Natur der vorhandenen Verunreinigungen beeinflusst.

Nur bei einigen in sehr reinem Zustande zur Verwendung kommenden Farbstoffen werden, neben der Probefärbung, gewichtsanalytische Bestimmungen vorgenommen. So z. B. bestimmt man in dem teigförmigen Alizarin nach sorgfältigem Auswaschen den Trockengehalt und etwaigen Aschengehalt.

Das Probefärben ist nichts anderes als eine colorimetrische Vergleichung des zu untersuchenden Farbstoffes mit einem solchen von bestimmtem Gehalt und bekannter Qualität. Werden zwei derartige Farbstoffproben in gleichen Mengen auf genau gleich schwere Woll- oder Seidenstränge gefärbt, so wird man eine Differenz im Farbstoffgehalt von 2—5 Procent an der Nüancendifferenz beider Stränge noch wahrnehmen können.

Bei einer zweiten Färbung wird es dann gelingen, durch Abänderung der Mengenverhältnisse der Produkte, beide Stränge auf dieselbe Tiefe zu bringen, und der relative Farbgehalt des zu untersuchenden Körpers, mit Bezug auf den bekannten, ergiebt sich dann durch einfache Rechnung. Gleichzeitig kann man aber aus der erhaltenen Nuance einen Schluss auf die Reinheit des Farbstoffes, sowie auf die Natur etwa vorhandener Verunreinigungen ziehen.

Für den Zeugdruck finden sowohl die basischen, als auch diejenigen sauren Farbstoffe Verwendung, welche mit Metalloxyden Lacke zu bilden im Stande sind (Beizenfarbstoffe).

Bei der Anwendung der basischen Farbstoffe in der Druckerei macht man von der Unlöslichkeit der entsprechenden Tanninverbindungen Gebrauch.

Die Tannate sämmtlicher Farbbasen sind unlöslich in Wasser, aber meist löslich in verdünnter Essigsäure. Man druckt die Farbstoffe gleichzeitig mit Tannin und verdünnter Essigsäure auf. Der in der Essigsäure gelöste Tanninlack durchdringt die Faser, durch das nachfolgende Dämpfen wird die Essigsäure verjagt und der Lack bleibt in unlöslicher Form zurück. Durch eine nachträgliche Passage

von Brechweinstein erhalten die basischen Farbstoffe meist eine grössere Seifenbeständigkeit.

Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc., werden in Form der freien Säuren gleichzeitig mit der metallischen Beize (Aluminium-, Eisen- oder Chromacetat) aufgedruckt. Das nachfolgende Dämpfen verjagt auch hier die Essigsäure der Acetate und das zurückbleibende Metalloxyd vereinigt sich mit der Farbsäure zu einem festhaftenden Lack.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen ist bis jetzt nur eine kleine Anzahl auf synthetischem Wege dargestellt worden (Indigblau, Alizarin, Purpurin). Trotzdem ist die Zahl der künstlich dargestellten Farbstoffe eine ausserordentlich grosse.

Einige derselben, wie die Phtaleïne, die Xanthone und die Rosolsäure, stehen vielleicht betreffs ihrer Constitution zu einigen natürlich vorkommenden Farbstoffen in gewisser Beziehung, die meisten gehören jedoch eigenen Körperklassen an, welche weder im Thierreich noch im Pflanzenreich vertreten zu sein scheinen.

Während die in der Natur vorkommenden Körper mit wenigen Ausnahmen (Indigblau, Berberin) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, finden sich in vielen künstlichen Farbkörpern stickstoffhaltige Gruppen, welche ihnen häufig einen ausgesprochenen Basencharakter verleihen. Einige enthalten ferner Chlor, Brom, Jod oder Schwefel.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Körper haben bis jetzt fast ausschliesslich die Produkte der trocknen Destillation geliefert, unter denen namentlich der bei der Gasfabrikation abfallende Steinkohlentheer eine wichtige Rolle spielt. Die Entdeckung und erste Darstellung der künstlichen Farbstoffe knüpft sich deshalb eng an die ersten Untersuchungen der Produkte der trocknen Destillation, und die weitere Entwicklung der Leuchtgasindustrie hat, im Verein mit einer Reihe darauf bezüglicher wissenschaftlicher Arbeiten, die jetzt in grossartigem Maassstabe betriebene Farbenfabrikation ins Leben gerufen.

Das Verdienst, die ersten Farbstoffe aus den Produkten der trocknen Destillation dargestellt zu haben, gebührt v. Reichenbach (Pittakal aus Holztheer 1832) und Runge (Rosolsäure aus Steinkohlentheer 1834) (*1*).

Die Entdeckungen dieser Chemiker blieben jedoch lange Zeit unbeachtet, und erst, nachdem durch eine Reihe von wissenschaft-

lichen Untersuchungen die Kenntniss der Produkte der trocknen Destillation wesentlich gefördert worden war, nahm die Bildung gefärbter Derivate aus denselben wieder die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch.

Die Untersuchungen von Mitscherlich, A. W. Hofmann, Zinin, Fritzsche u. A. waren es, welche den Zusammenhang zwischen Benzol, Anilin, Phenol etc. aufklärten, die Constitution dieser Körper klar legten und dadurch der späteren Farbenindustrie den Boden ebneten.

Der erste zur technischen Verwendung kommende Farbstoff, das „Mauveïn", wurde 1856 von Perkin entdeckt; fast in dieselbe Zeit fällt die Beobachtung des Rosanilins durch Nathanson, welcher es durch Erhitzen (*2*) von Anilin mit Aethylenchlorid erhielt.

Zwei Jahre später (1858) berichtet A. W. Hofmann (*3*) der Pariser Akademie über das rothe Produkt, welches er durch Einwirkung von Anilin auf Kohlenstofftetrachlorid erhalten hatte. Hofmann sowohl, als Nathanson hatten, wenn sie mit reinem Anilin gearbeitet haben, bereits das Pararosanilin in Händen.

Die darauf folgenden 10 Jahre sind fast ausschliesslich der technischen und wissenschaftlichen Ausarbeitung des Rosanilins und seiner Derivate gewidmet.

Am 8. April 1859 wurde von Renard (frères) und Franc (*4*) in Lyon das erste Patent auf ein von Verguin erfundenes Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin genommen.

Bald darauf erschienen in England und Frankreich eine Menge von Patenten, in welchen statt des Zinnchlorids andere Oxydationsmittel vorgeschlagen wurden. Es ist nicht ersichtlich, ob bei allen diesen Verfahren Rosanilin oder andere Farbstoffe (Mauveïn) gebildet wurden. Von Renard frères wurde zuerst der Name „Fuchsin" für das damals noch sehr unreine Handelsprodukt eingeführt.

Von Bedeutung ist von den vielen Oxydationsmitteln nur das von Gerber Keller vorgeschlagene salpetersaure Quecksilber (October 1859) (*5*).

Im folgenden Jahre (1859) wurde in England gleichzeitig von H. Medlock und von Nicholson die Arsensäure als Oxydationsmittel eingeführt (*6*).

Einige Monate später wurde dieses Verfahren von Girard und de Laire in Frankreich patentirt (*7*).

In einem im Jahre 1861 von Laurent und Castelhaz (*8*) genommenen Patent (Einwirkung von Nitrobenzol auf Eisen und Salzsäure) kann man die ersten Anfänge des Nitrobenzolverfahrens erblicken. Im Jahre 1861 (*9*) entdeckten Kolbe und Schmidt die Synthese der Rosolsäure.

In dasselbe Jahr fällt die erste Beobachtung des Anilinblaus durch Girard und de Laire und in das Jahr 1862 die weitere Ausbildung dieses Processes durch Nicholson (*10*), Monnet und Dury (*11*), welche die Essigsäure, und Wanklyn (*12*), welcher die Benzoësäure im Blaubildungsprocess anwendet.

Im selben Jahre stellte A. W. Hofmann (*13*) die Zusammensetzung des Rosanilins und seine Bildung aus Anilin und Toluidin fest.

Die Entdeckung des Aldehydgrüns fällt ebenfalls in das Jahr 1862 (*14*).

Im Jahre 1863 entdeckte Hofmann die Aethyl- und Methylderivate des Rosanilins, und erkannte das Anilinblau als Triphenylrosanilin (*13*).

In dasselbe Jahr fällt die Darstellung des Anilinschwarz durch Lightfoot (*15*).

1864 bis 1866 kamen mit dem Amidoazobenzol (*16*) und dem bald darauf folgenden Phenylenbraun (*17*) die ersten Azofarbstoffe in den Handel.

1866 wiesen Caro und Wanklyn (*18*) den Zusammenhang zwischen Rosanilin und Rosolsäure nach. In demselben Jahre wurde von Keisser das erste Patent auf Jodgrün genommen (*19*).

1867 stellten Girard und de Laire das Diphenylaminblau dar (*20*).

In demselben Jahre wurde das bereits 1861 von Lauth beobachtete Methylviolett von Poirrier und Chapat im Grossen dargestellt.

1869 stellten Hofmann und Girard (*21*) die Zusammensetzung des Jodgrüns fest. Rosenstiel wies die Existenz mehrerer Rosaniline (*22*) nach.

In dasselbe Jahr fällt die synthetische Darstellung des Alizarins durch Gräbe und Liebermann (*23*), welche als erste technisch durchgeführte Synthese eines in der Natur vorkommenden Farbstoffes von hervorragender Bedeutung ist.

1872 untersuchten Hofmann und Geyger (*24*) das einige Jahre früher in der Technik aufgetauchte Safranin, sowie das Indulin.

1873 veröffentlicht Hofmann seine Untersuchungen über Methylviolett und Methylgrün (*25*).

1874 gelangen die Phtaleïne Baeyers (Eosin) zur technischen Verwendung.

1876 entdeckten E. u. O. Fischer das Pararosanilin und stellten den Zusammenhang desselben mit Triphenylmethan fest (*26*).

1877 stellte Caro (*27*) auf Grund der 1876 von Lauth (*28*) entdeckten Schwefelwasserstoffreaktion das Methylenblau dar. Fast in dieselbe Zeit fällt die Entdeckung des Malachitgrüns von E. u. O. Fischer (*29*), sowie von Doebner (*30*), und die von O. N. Witt und Roussin in die Technik eingeführte Synthese der Azofarbstoffe, welche für die Folge eine ausserordentliche Bedeutung erlangen sollte.

1879 führte R. Nietzki mit dem Biebricher Scharlach den ersten Tetrazofarbstoff in die Farbentechnik ein.

1880 wurde von Baeyer (*31*) das erste Patent auf die künstliche Darstellung des Indigoblaus genommen.

1881 folgen die Indophenole (*32*) und Gallocyanine von Witt und Köchlin.

1883—84 führen H. Caro und A. Kern (*33*) die Synthese der Triphenylmethanfarbstoffe mit Chlorkohlenoxyd in die Technik ein. Es folgte das Auramin und das Viktoriablau durch dieselben.

1884 wurden von Böttiger die ersten baumwollfärbenden Azofarbstoffe zu Patent angemeldet (*39*).

In dem seither verflossenen Jahrzehnt waren namentlich erhebliche Fortschritte auf dem Gebiet der Azofarbstoffe zu verzeichnen, unter denen die beizenfärbenden Azofarbstoffe, Azoschwarz etc. hervorzuheben sind.

Von neuen Farbstoffklassen sind aus diesem Zeitraum hauptsächlich die Rhodamine, Rosinduline, Thiazolfarbstoffe, Pyronine und die einfachen Acridinfarbstoffe zu erwähnen.

Eine grosse Anzahl von rein wissenschaftlichen Untersuchungen hat einerseits die Constitution der schon bekannten Farbstoffe mehr oder weniger aufgeklärt, andererseits viel zur Auffindung neuer synthetischer Methoden beigetragen, von denen viele in der Farbentechnik Verwendung finden[1]).

Die von der Farbentechnik gegenwärtig verarbeiteten Rohma-

---

[1]) Vergl. Heinrich Caro: Ueber die Entwicklung der Theerfarbenindustrie. Berlin 1893. Verl. R. Friedländer & Sohn.

terialien sind das im Steinkohlentheer enthaltene Benzol und seine Homologen (Toluol, Xylol), das Naphtalin und das Anthracen. Der Steinkohlentheer der Gasfabriken wird zunächst in besonderen Fabriken, den Theerdestillationen, weiter verarbeitet. Die Theerdestillationen liefern obige Rohmaterialien meist in mehr oder weniger unreinem Zustande. Diese werden nun von einigen Farbenfabriken direkt weiter verarbeitet, meistens sind es aber wieder eigene Etablissements, welche aus dem Rohbenzol Anilin, Toluidin und Xylidin, aus dem Naphtalin Naphtylamin und Naphtol darstellen. Das Rohbenzol wird zunächst einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und daraus die Bestandtheile: Benzol, Toluol und Xylol in möglichst reinem Zustande gewonnen. Die höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe finden meist unter der Bezeichnung „*solvent naphta*“ als Lösungsmittel, namentlich für die Reinigung von Anthracen Verwendung. Benzol, Toluol und Xylol werden durch Nitriren und darauf folgende Reduction in Anilin, Toluidine und Xylidine verwandelt.

Die Anilinfabriken liefern gegenwärtig diese Basen im Zustande vorzüglicher Reinheit. Namentlich verlangt man von dem zur Blaufabrikation verwendeten Anilin (Blauöl) eine vollständige chemische Reinheit.

Für die technische Darstellung des Rosanilins kommen unter der Bezeichnung „Rothöl“ Gemische zur Verwendung, welche Anilin, Ortho- und Paratoluidin in wechselnden Mengen enthalten.

Eine chemische Classifikation der organischen Farbstoffe bietet in vieler Hinsicht grosse Schwierigkeiten. Die in den älteren Lehr- und Handbüchern befolgte Eintheilung derselben nach der Natur des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs muss als eine völlig künstliche betrachtet werden, da bei Durchführung derselben ganze chemisch gut charakterisirte Gruppen, wie z. B. die Azokörper auseinandergerissen, andererseits Farbstoffe von ganz verschiedener Constitution zusammengeführt werden.

Es wurde in der früheren Auflage dieses Buches zum ersten Male versucht, die Farbstoffe nach ihrer chemischen Constitution, namentlich mit Bezug auf ihre farbgebende Gruppe, zu classificiren. Allerdings wird diese Eintheilung durch die in vielen Fällen noch mangelhafte Kenntniss der Beziehungen zwischen Constitution und Farbstoffcharakter bedeutend erschwert.

Diese Eintheilung der Farbstoffe in natürliche Gruppen muss

in der neuen Auflage wesentliche Veränderungen erfahren. Verschiedene, früher getrennte Farbstoffgruppen können, seit man ihre Zusammengehörigkeit ermittelt hat, jetzt verschmolzen werden. So haben sich beispielsweise die Induline als in nahen Beziehungen zu den Azinen und Safraninen stehend erwiesen. Ihre deutliche Analogie mit den Oxazimen und Thiazimen (früher Oxy- und Thioindaminen) gab ausserdem die Veranlassung zu einer Zusammenfassung aller dieser Körper in eine grosse Gruppe: „Chinonimidfarbstoffe". Andererseits schien es geboten, einige neue Farbstoffklassen einzuschieben. Leider hat sich das Dunkel, welches noch über die meisten in der Natur vorkommenden Farbstoffe schwebt, inzwischen wenig gelichtet und die Rubrik der „Farbstoffe unbekannter Constitution" ist noch immer eine sehr grosse.

Wir haben die organischen Farbstoffe jetzt in folgende Gruppen eingetheilt.

I. Nitrokörper.
II. Azokörper.
III. Hydrazonfarbstoffe.
IV. Oxychinone und Chinonoxime.
V. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.
VI. Chinonimidfarbstoffe.
VII. Anilinschwarz.
VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
IX. Thiazolfarbstoffe.
X. Oxyketone und Xanthone.
XI. Indigofarbstoffe.
XII. Farbstoffe unbekannter Constitution.

MIM KATH MIM LIBRARY
CHEM. PLDG. U. S

I. Nitrokörper.

Sämmtliche Nitroderivate der Amine und Phenole zeigen einen mehr oder weniger ausgesprochenen Farbstoffcharakter, welcher namentlich bei Letzteren stark zur Geltung kommt, weil die Nitrogruppe stets als säurebildendes Chromophor wirkt und den sauren Charakter des Hydroxyls bedeutend verstärkt

Durch Eintritt mehrerer Nitrogruppen vermag sogar ein Körper, welcher eine schwach basische Gruppe enthält (z. B. Diphenylamin), saure Eigenschaften anzunehmen.

Die sauren Nitrokörper sind besonders in Form ihrer Salze stark gefärbt. p-Nitrophenol ist z. B. farblos, seine Salze dagegen sind gelb gefärbt.

Andererseits verlieren basische Nitroderivate ihren Farbstoffcharakter, sobald sie sich mit Säuren zu Salzen vereinigen.

Nitrophenole werden farblos, sobald durch Eintritt eines Alkylrestes die sauren Eigenschaften des Hydroxyls aufgehoben sind. Nitranisol verhält sich z. B. wie ein nitrirter Kohlenwasserstoff.

Von den Nitrophenolen sind diejenigen am stärksten gefärbt, in denen Nitrogruppe und Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Alle zur technischen Verwendung kommenden Nitrophenole entsprechen diesen Bedingungen.

Die nahen Beziehungen, in welchen die Nitrophenole zu den sogenannten Nitrosophenolen stehen, und die Thatsache, dass die letzteren Körper wohl richtiger als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, macht eine analoge Constitution der Nitrophenole wahrscheinlich und lässt auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Hydroxyl und Nitrogruppe schliessen.

Da die Zahl der gefärbten Nitrokörper eine ausserordentlich grosse ist, konnten hier nur diejenigen berücksichtigt werden, welche technische Verwendung gefunden haben. Dieselben sind sämmtlich Säurefarbstoffe.

Dinitrophenolsulfosäure (*14*).

$$HSO_3{}^{4}C_6H_2(NO_2)_2{}^{2:6}O{}^{1}H.$$

Eine Dinitrophenolsulfosäure, welcher vermuthlich die obige Constitution zukommt, wird durch Erwärmen der o-Nitrophenol-p-Sulfosäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Eine ähnliche Sulfosäure (vermuthlich: $OH^{1}.NO_2{}^{2}.NO_2{}^{4}.HSO_3{}^{6}$) entsteht durch Nitriren der Phenoldisulfosäure unter Abspaltung einer Sulfogruppe. Derartige Produkte haben unter den Bezeichnungen „Flavaurin“ oder „Neugelb“ Verwendung gefunden. Sie erzeugen auf Wolle und Seide eine hellgelbe Nuance, sind jedoch ziemlich farbschwach.

Trinitrophenol (Pikrinsäure). (*1, 2, 3.*)

$$C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Die Pikrinsäure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, sowie auf viele andre organische Körper (Indigo, Xantorhoeaharz, Aloë). Man stellt sie technisch durch Erhitzen von Phenolsulfosäure (*2*) mit concentrirter Salpetersäure dar.

Sie bildet im reinen Zustande hellgelbe Blätter, welche bei 122,5° schmelzen, sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol lösen.

Mit Metallen bildet sie schön krystallisirbare Salze, von denen sich das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OK$ durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Die Pikrinsäure erzeugt im sauren Bade auf Wolle und Seide ein schönes grünstichiges Gelb und findet trotz der Unechtheit der damit erzeugten Färbungen eine starke Verwendung namentlich in der Seidenfärberei.

Hauptsächlich dient sie zum Nüanciren grüner und rother Farbstoffe.

Dinitrokresol.

$$C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\(NO_2)_2\end{matrix}OH.$$

Unter dem Namen Victoriaorange oder Safransurrogat wurde das Natronsalz eines Dinitrokresols als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht (*5*). Vermuthlich wurde dasselbe durch Behand-

lung des rohen Kresols mit Salpetersäure, theilweise wohl auch durch Behandlung der rohen Toluidine mit salpetriger Säure und Kochen der entstehenden Diazoverbindung mit Salpetersäure, dargestellt. Es wurde darin einerseits das Dinitroparakresol ($CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 =$ 1. 4. 3. 5.) vom Schmelzpunkt 83,5, andererseits das Dinitroorthokresol (1. 2. 3. 5.) (*4*) Schmelzpunkt 85,8, nachgewiesen.

Gegenwärtig kommt das Produkt nur noch selten zur Verwendung.

Dinitronaphtol (Martiusgelb).

$C_{10}H_5(NO_2)_2\overset{\alpha}{O}H$. ($\overset{1}{O}H . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}O_2$.)

Das Dinitro-*α*-Naphtol wurde früher durch Kochen des *α*-Diazonaphtalins (*6*) mit verdünnter Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig gewinnt man es ausschliesslich durch Behandeln der *α* Naphtoldisulfosäure (*7*) (1 : 2 : 4) mit Salpetersäure.

Das reine Dinitronaphtol bildet in Wasser fast unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol schwerlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Seine Salze sind in Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

In den Handel kommt meistens das Natron-, seltener das Kalksalz. Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein schönes Goldgelb.

Das Dinitronaphtol besitzt nicht den vielen Nitrokörpern eigenen bitteren Geschmack, und wird aus diesem Grunde häufig zum Färben von Nahrungsmitteln (Nudeln und Maccaroni) benutzt.

Dinitronaphtolsulfosäure (Naphtolgelb S).

$C_{10}H_4(NO_2)_2\overset{\alpha}{O}HHSO_3$. ($\overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}O_2 \cdot \overset{7}{S}O_3H$.)

Während beim Behandeln der Mono- oder Disulfosäure des *α*-Naphtols mit Salpetersäure die Sulfogruppen vollständig durch Nitrogruppen ersetzt werden, ist dieses bei der Nitrirung der *α*-Naphtoltrisulfosäure (Stellung der Sulfogruppen 2 : 4 : 7) nur theilweise der Fall. Hier werden ebenfalls zwei Sulforeste verdrängt, während der dritte (Stelle 7) bestehen bleibt (*8*). Das gebildete Produkt ist die Monosulfosäure des Dinitronaphtols. Diese Sulfosäure (*9*) bildet im reinen Zustande lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

In den Handel kommt das Kaliumsalz, welches sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es im sauren Bade dieselbe Nüance wie das Martiusgelb, es unterscheidet sich von diesem jedoch dadurch, dass Säuren in der Lösung seiner Salze keinen Niederschlag bewirken, während das Dinitronaphtol dadurch sofort gefällt wird.

Die damit erhaltenen Färbungen zeichnen sich vor den mit Letzterem erhaltenen durch grössere Beständigkeit aus.

Eine andere Dinitronaphtolmonosulfosäure wird durch Nitriren der Schöllkopf'schen Naphtoldisulfosäure dargestellt, und enthält vermuthlich die Sulfogruppe in Stellung 8.

Tetranitronaphtol (*10*).

$$C_{10}H_3(NO_2)_4{}^{\alpha}OH.$$

Das Tetranitro-α Naphtol entsteht durch Behandlung von Tetranitrobromnaphtalin mit Alkalilauge und bildet gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein sehr schönes Gelb. Wegen seiner geringen Lichtbeständigkeit hat es jedoch nur versuchsweise (unter dem Namen Sonnengold) als Farbstoff Verwendung gefunden.

Tetranitrodiphenol.

$$\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix}\!\!\rangle C_6H_2 - C_6H_2 \langle\!\!\begin{matrix}(NO_2)_2 \\ OH\end{matrix}.$$

Dieser Körper entsteht, wenn das aus Benzidin mit salpetriger Säure dargestellte Tetrazodiphenyl mit Salpetersäure gekocht wird. In Form seines Ammoniaksalzes kam derselbe unter der Bezeichnung „Palatine-Orange" in den Handel und soll namentlich in der Papierfärberei Verwendung gefunden haben.

Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) (*11*).

$$(NO_2)_3C_6H_2NH - C_6H_2(NO_2)_3.$$

Das Hexanitrodiphenylamin entsteht durch energische Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin. Es bildet gelbe, bei 238° schmelzende Prismen, und zeigt das Verhalten einer Säure, welche mit Alkalien beständige krystallisirbare Salze bildet.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein leidliches Orange, findet jedoch seit Entdeckung der Azofarben kaum noch Verwendung.

Salicylgelb (Nitrobromsalicylsäure) (*13*).

Die durch Behandeln der Monobromsalicylsäure mit Salpetersäure erhaltenen Nitroprodukte haben versuchsweise als Farbstoffe Verwendung gefunden. Ihre geringe Lichtbeständigkeit, sowie ihr hoher Preis, steht der Brauchbarkeit der Produkte, trotz ihrer schönen Färbung, entgegen.

Die Mononitrobromsalicylsäure erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein sehr reines und schönes Gelb, während das Dinitroderivat mit orangegelber Nüance anfärbt.

Isopurpursäure (*12*).

$C_8H_5N_5O_6$.

Die Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure entsteht in Form ihres Kaliumsalzes bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung.

Das Ammoniaksalz, welches aus diesem durch doppelte Umsetzung mit Salmiak erhalten wird, ist eine Zeit lang als Farbmaterial unter dem Namen Grénat soluble in den Handel gekommen, findet jedoch gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Die Isopurpursäure erzeugt auf Seide und Wolle rothbraune Töne.

Auch die durch partielle Reduktion aus der Pikrinsäure dargestellte Pikraminsäure: $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH$ hat als Farbstoff Verwendung gefunden.

Tetranitrophenolphtaleïn (siehe bei Phenolphtaleïn Triphenylmethanfarbstoffe) gehört streng genommen ebenfalls unter die Nitrofarbstoffe, ist aber, gleich den nitrirten Eosinen bei den Phtaleïnen behandelt.

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

II. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine scharf gesonderte Gruppe von Körpern, welche als Chromophor sämmtlich die Azogruppe — N = N — enthalten.

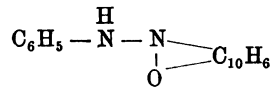
Diese zweiwerthige Gruppe ist zum Unterschied von der ähnlich constituirten Diazogruppe stets mit zwei Benzolkernen (oder andern aromatischen Kohlenwasserstoffen) verbunden, und bewirkt so den Zusammenhang derselben.

Durch Eintreten der Azogruppe in Kohlenwasserstoffe oder diesen sich analog verhaltende Körper (z. B. Anisol, Phenetol) entstehen zunächst gefärbte Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azokörpern saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird die Verwandtschaft zur Faser vermittelt.

Azobenzol ist kein Farbstoff, obwohl stark gefärbt. Die Azobenzolsulfosäure dagegen besitzt, wenn auch nur schwache färbende Eigenschaften. Andererseits wird aber durch Einführung auxochromer Gruppen, wie der Hydroxyl- und Amidogruppe, die Färbekraft bedeutend erhöht und die Nuance modificirt.

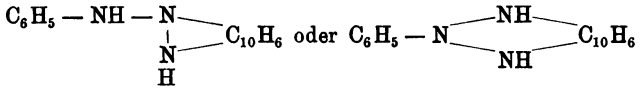
Auch hier liegt die Vermuthung nahe, dass zwischen den Auxochromen und der chromophoren Azogruppe eine gewisse Bindung stattfindet, welche unter Umständen wieder leicht gelöst wird.

Die Thatsache, dass das β Naphtol-Azobenzol nicht mehr den Charakter der Phenole besitzt, veranlasste Liebermann (*1*) demselben die Formel:



zu ertheilen. In analoger Weise nimmt Zinke für den aus Diazobenzol und β Naphtylamin entstehenden Körper die Formel (*2*):

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C



an.

Es ist nicht zu leugnen, dass viele Reaktionen der Oxy- und Amidoazokörper, namentlich der entsprechenden Orthoverbindungen sich besser nach dieser Auffassung erklären lassen, andererseits fungiren die Amidoazokörper aber auch als wahre Amidoverbindungen.

Obige Formeln zeigen eine gewisse Analogie mit den Chinonen, welche besonders deutlich hervortritt, wenn man sich der nachstehenden Schreibweisen bedient:

$$C_6H_5 - NH - N = C_{10}H_6 = O \text{ und } C_6H_5 - NH - N = C_{10}H_6 = NH.$$

Eine wichtige Stütze erhält diese Auffassung durch die Thatsache, dass durch Einwirkung der aromatischen Hydrazine auf Chinone Körper entstehen, welche mit den aus Phenolen und Diazokörpern erhaltenen Oxyazoverbindungen identisch sind.

Durch Einwirkung von *α* Naphtochinon auf Phenylhydrazin entsteht z. B. dasselbe Produkt, welches durch Combination von *α* Naphtol mit Diazobenzol erhalten wird (*3*).

Erstere Bildung macht die Formel

$$C_6H_5NH - N = C_{10}H_6 = O$$

ebenso wahrscheinlich, wie Letztere die Formel

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6 - OH.$$

Ueberhaupt zeigt die ganze Klasse der Hydrazone soviel Verwandtschaft mit den Azofarbstoffen, dass man wohl versucht wäre Beide in eine Kategorie zu stellen. Letztere werden dadurch, je nach ihrer Constitution, dem Typus der Ortho- bezw. Parachinone angereiht.

Die Eigenschaft einiger Oxyazokörper sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, erinnert ebenfalls an die Chinone und Ketone (*4*).

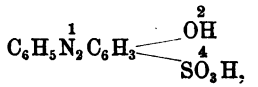
Wir möchten hier einen Unterschied in der Constitution der Ortho- und Paraderivate nicht annehmen, denn bei Beiden finden wir dieselben Reaktionen wieder, obwohl sie die Einen mit grösserer Leichtigkeit geben als die Andern.

Wie schon oben bemerkt, verhalten sich die Azofarbstoffe in einzelnen Reaktionen wieder als wahre Hydroxyl- oder Amidoderivate.

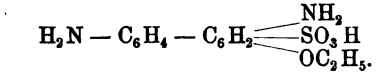
So lassen sich sämmtliche Amidoazoverbindungen in Diazokörper überführen.

Orthooxyazokörper lassen sich alkyliren, dass aber der Alkylrest nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff steht, beweist der Umstand, dass sich die entstehenden Aether durch alkalische Reduktion und Umlagerung mit Säuren in alkyloxylirte, dem Benzidin analoge Basen überführen lassen.

Diazobenzol und Paraphenolsulfosäure erzeugt einen Orthooxyazokörper:



welcher sich leicht äthyliren lässt. Durch Reduktion und Umlagerung entsteht daraus die Sulfosäure des Aethoxybenzidins (*80*):



Ein analoger Körper lässt sich aus äthylirtem Benzolazoparakresol erhalten (*81*).

Andrerseits erhielt Goldschmidt aus Orthooxyazokörpern Acetyl- und Benzoylderivate, welche den Säurerest am Stickstoff enthielten (*89*).

Man kann hier jedenfalls Tautomerie annehmen.

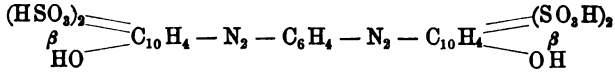
Im nachfolgenden Text haben wir uns stets der älteren Formelschreibweise bedient, da diese die allgemein übliche ist, und wie schon bemerkt, gegen die oben angeführten Formeln ebensoviele Bedenken vorliegen als gegen jene.

Den einfachsten Azokörpern kommt, wie den einfachst constituirten Farbstoffen überhaupt, die gelbe Farbe zu. Einerseits durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molekül, nimmt die Nuance an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molekül (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe.

Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxyls — OCH_3) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen.

Ebenso spielt die relative Stellung der Chromophoren-Gruppen eine bedeutende Rolle. Der Körper:



ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, roth dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen.

Die Regel, dass die Nuance mit der Vergrösserung des Moleküls an Tiefe zunimmt, ist keine ganz allgemein gültige. Der vorerwähnte Farbstoff wird z. B. röther, wenn das bindende Benzol durch einen höheren Kohlenwasserstoff ersetzt wird.

Fast sämmtliche Azofarbstoffe geben beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen. Sehr wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azogruppe der concentrirten Säure gegenüber geltend. Charakteristisch ist, dass die meisten substituirten Azokörper sich mit derselben Farbe in Schwefelsäure lösen, welche dabei der ihnen zu Grunde liegende Azokohlenwasserstoff zeigt. Azobenzol wird von Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe aufgenommen, ebenso seine Oxy- und Amidoderivate, obwohl Letztere durch verdünnte Säuren roth gefärbt werden. α Azonaphtalin färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure blau, ebenso seine Oxy- und Amidoderivate. In gemischten Azokörpern bewirkt eine vorhandene Sulfogruppe, je nach ihrer Stellung, interessante Veränderungen. Das β Naphtol-Azobenzol

$$C_6H_5 - N_2 - C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H$$

löst sich z. B. mit rothvioletter Farbe in Schwefelsäure, und vermuthlich ist diese Färbung dem ihm zu Grunde liegenden Azokörper $C_6H_5 - N_2 - C_{10}H_7$ eigen. Dieselbe wird auch nicht verändert, wenn ein Sulforest in das Benzol eintritt. Steht der Sulforest dagegen im Naphtol, so löst sich der Körper mit gelber Farbe, also mit der Farbe des Azobenzols in Schwefelsäure.

Diese Erscheinung lässt sich wohl nur so erklären, dass die Schwefelsäure ihren salzbildenden Einfluss zunächst auf ein Stickstoffatom der Azogruppe erstreckt, und dass in einem Falle hier das

an Benzol, im anderen Falle das an Naphtalin gebundene Stickstoffatom in Angriff genommen wird.

Bei Gegenwart mehrerer Azogruppen im Molekül sind die Farbenveränderungen durch die Stellung der Sulfogruppe noch mannigfaltiger.

Die substituirten Azokörper entstehen ganz allgemein durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine. Bei Anwendung der Letzteren treten häufig Diazoamidoverbindungen als Zwischenprodukte auf.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Azogruppe zur Amido- oder Hydroxylgruppe stets in die Parastellung tritt, sobald eine solche frei ist. Ist dieselbe besetzt, so wird die Orthostelle in Angriff genommen. Condensationen in der Metastellung sind bisher nicht beobachtet worden.

Während nur einige Azoverbindungen durch vorsichtige Hydrirung in die meist leicht oxydirbaren Hydrazokörper übergeführt werden können, lassen sie sich sämmtlich durch energische Reduktion spalten. Dabei findet stets eine völlige Lösung der Stickstoffbindung statt und die Stickstoffatome der Azogruppe werden durch Wasserstoffaufnahme in Amidogruppen übergeführt. Azobenzol zerfällt z. B. in zwei Moleküle Anilin, Amidoazobenzol in 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Paraphenylendiamin.

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + H_2N - C_6H_4 - NH_2.$$

Diese Spaltung dient in vielen Fällen zur Erkennung von Azokörpern und zur Feststellung ihrer Constitution.

Die zur technischen Verwendung kommenden Azofarbstoffe sind bei Weitem zum grössten Theil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist.

Die schwach basischen Amidoazokörper fixiren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden jedoch zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe und zwar in denselben Kern in Orthostellung zur Azogruppe tritt. Das Chrysoïdin

$$C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$$

entspricht diesen Bedingungen.

Die zweite, benachbarte Amidogruppe befähigt den Körper beständige Salze zu bilden. Diese (einsäurigen) Salze besitzen, ähnlich der Base, eine gelbe Färbung, und mit dieser fixirt sich das Chrysoïdin auf der Faser. Die zweisäurigen Salze sind roth gefärbt und

MIN. KÄTH. NUM. LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

werden durch Wasser zerlegt, verhalten sich also wie die des Amidoazobenzols. Hier tritt zweifellos die in Para befindliche Amidogruppe in Salzbildung. Das symmetrische Diamidoazobenzol, welches zwei Amidogruppen auf beide Kerne vertheilt in Para zur Azogruppe enthält, zeigt ein dem Amidoazobenzol durchaus analoges Verhalten. Es ist als Farbstoff unbrauchbar.

Gewisse Thatsachen lassen es überhaupt zweifelhaft erscheinen, ob die in Para befindlichen Amidogruppen bei der Salzbildung den Säurerest binden, möglicherweise sind es auch die Stickstoffatome der Azogruppe, welchen diese Rolle zukommt. Das Amidoazobenzol, eine an sich schwache Base, behält seine basischen Eigenschaften bei, wenn es acetylirt wird, und bildet nach wie vor rothgefärbte Salze, während die viel stärker basischen einfachen Amine, wie z. B. das Anilin, in fast völlig indifferente Acetylverbindungen übergehen. Jedenfalls spricht diese Thatsache deutlich für einen nahen Zusammenhang zwischen Amido- und Azogruppe.

Ein interessantes Verhalten zeigen die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen. Dieselben scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stets eine Salzbildung stattfindet.

Während das freie Amidoazobenzol z. B. eine gelbe Farbe besitzt, zeigen die Sulfosäuren desselben die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man dagegen die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so kommt dem entstehenden Salz die Färbung des freien Amidoazobenzols zu.

Diese Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder mit derjenigen der freien Amidoazobase an.

Letztere Thatsache lässt den Schluss zu, dass die Sulfogruppe hier die Vereinigung mit der Faser vermittelt, und dass der saure Charakter derselben durch Letztere abgesättigt wird.

Noch auffallender als beim Amidoazobenzol zeigt sich dieses Verhalten bei der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols (Tropäolin 00), bei welchem Körper ein Uebergang von Orange nach Violett zu constatiren ist.

Die bereits seit langer Zeit bekannten Azokörper haben als Farbstoffe erst in den letzten Jahrzehnten eine hohe Bedeutung erlangt, und namentlich sind es die scharlachrothen Nuancen, welche

in letzter Zeit die Cochenille fast vom Markt verdrängt haben. Der erste im grösseren Maasse zur Verwendung gekommene Azofarbstoff war das schon im Jahre 1867 von Caro und Griess entdeckte Triamidoazobenzol (Phenylenbraun).

Nach Entdeckung des Phenylenbrauns war fast zehn Jahre lang kein erheblicher Fortschritt auf dem Gebiete der Azofarbstoffe zu verzeichnen. Erst mit dem 1876 von Witt entdeckten Chrysoïdin sehen wir die synthetische Darstellung der Azokörper praktisch verwirklicht.

Dem Chrysoïdin folgen nun schnell die fast gleichzeitig von Witt und Roussin dargestellten, ungleich wichtigeren, sauren Azofarbstoffe, welche namentlich durch Einführung der Naphtole eine hohe Bedeutung erlangt haben.

Die technische Darstellung der Azofarbstoffe ist im Allgemeinen sehr einfach. Wo es sich darum handelt, Diazokörper mit Phenolen zu combiniren, stellt man erstere zunächst dar, indem man das betreffende Amin oder dessen Sulfosäure in Wasser löst oder möglichst fein suspendirt, und dieser Flüssigkeit die nöthige Menge Salzsäure und Natriumnitrit hinzufügt. Ein vorwaltender Ueberschuss von letzterem Reagens kann meistens durch die Tüpfelprobe auf Jodkaliumstärkepapier, bezw. die Bläuung des Letzteren, festgestellt werden.

Nach vollzogener Diazotirung lässt man die Flüssigkeit in die alkalische Lösung des entsprechenden Phenols, oder dessen Sulfosäuren, einlaufen und sorgt dafür, dass dieselbe stets alkalisch bleibt.

Nach einiger Zeit wird der Farbstoff ausgesalzen und gewöhnlich durch Filterpressen abfiltrirt. Complicirter ist meistens die Combination der Diazokörper mit Aminen. Einige derselben, wie z. B. das Metaphenylendiamin, vereinigen sich direkt in neutraler wässriger Lösung mit ersteren, andere, wie das Diphenylamin, müssen in Weingeist gelöst und allmählich der möglichst concentrirt gehaltenen Lösung des Diazokörpers hinzugefügt werden. Für die Darstellung des Amidoazobenzols, sowie überhaupt aller Verbindungen, deren Bildung die eines Diazoamidokörpers vorangeht, muss ein grosser Ueberschuss des Amins angewandt werden, welcher die entstehende Diazoamidoverbindung in Lösung hält.

Die Nomenklatur der Azofarbstoffe bereitet wohl mehr Schwierigkeiten, als dieses bei irgend einem anderen Kapitel der Farbstoff-

chemie der Fall ist. Mehr wie irgendwo müssen hier die Formeln aushelfen, will man nicht zu unendlichen Wortcomplexen seine Zuflucht nehmen.

Wenn wir schon in der ersten Auflage dieses Buches auf eine erschöpfende Behandlung dieses Kapitels verzichten mussten, so müssen wir uns jetzt noch mehr auf die wichtigsten Farbstoffe beschränken. Die Zahl der zur technischen Anwendung kommenden Körper hat sich in den mittlerweile verstrichenen vier Jahren zum mindesten verdoppelt und täglich werden neue Repräsentanten der Klasse zu Patent angemeldet.

I. Amidoazoverbindungen.

Amidoazobenzol (*5, 6*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}H_2.$$

Das Amidoazobenzol entsteht durch Umlagerung des Diazoamidobenzols, wenn dieses, am besten in Anilin gelöst, mit salzsaurem Anilin in Berührung kommt. Es ist demnach überall das schliessliche Reaktionsprodukt, wo ein Salz des Diazobenzols bei mässiger Temperatur mit einem Anilinüberschuss in Berührung kommt.

Auf diesem Princip beruht seine Darstellung im Grossen:

Man versetzt Anilin mit soviel Salzsäure und Natriumnitrit, dass nur etwa ein Drittel desselben in Diazoamidobenzol übergeführt wird, und dieses im überschüssigen Anilin gelöst bleibt. Die Salzsäuremenge muss ferner so bemessen sein, dass nach Zersetzung des Nitrits noch etwas salzsaures Anilin in der Mischung vorhanden ist. Die Umlagerung des Diazoamidobenzols wird durch gelindes Erwärmen befördert. Sobald diese vollzogen ist, sättigt man das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure ab, und trennt es durch Filtration von dem schwerlöslichen salzsauren Amidoazobenzol.

Das freie Amidoazobenzol bildet gelbe, bei 127,5° schmelzende Nadeln, welche sich theilweise unzersetzt sublimiren lassen.

Mit Säuren bildet es rothgefärbte sehr unbeständige Salze, welche schön krystallisiren und einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Durch Wasser werden dieselben zersetzt, in verdünnten Säuren lösen sie sich schwierig mit rother Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe.

Durch Reduktionsmittel wird es mit Leichtigkeit in Anilin und Paraphenylendiamin gespalten. Bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung geht es in das farblose, an der Luft schnell wieder oxydirbare Amidohydrazobenzol über.

Obwohl das Amidoazobenzol selbst als Farbstoff unbrauchbar ist, bildet es ein wichtiges Ausgangsmaterial für die technische Darstellung verschiedener Farbstoffe.

Ein isomeres Amidoazobenzol, welches Amidogruppe und Azogruppe in Orthostellung enthält, ist von Janowsky dargestellt worden (*7*).

Amidoazobenzolmonosulfosäure (*8*, *9*)

$$HSO_3^{1}C_6H_4 - N^{4} = N^{1} - C_6H_4^{4}NH_2.$$

Diese Säure entsteht neben der Disulfosäure bei der Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure, sie bildet sich ferner in kleiner Menge bei der Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Anilin. Auch durch vorsichtige Reduktion der Nitroazobenzolsulfosäure kann sie erhalten werden.

Man erhält sie durch Zersetzung ihrer Salze mit Salzsäure in Form eines gallertartigen, fleischrothen Niederschlages, welcher sich nach einiger Zeit in feine Nadeln verwandelt. Ihre Salze sind in kaltem Wasser durchweg schwierig, in heissem leicht löslich. Das Natronsalz bildet goldgelbe Blättchen.

Amidoazobenzoldisulfosäure (*8*, *9*)

$$HSO_3^{1} \cdot C_6H_4 - N^{4} = N^{1} - C_6H_3^{4}NH_2SO_3H.$$

Bildet sich bei energischerer Behandlung des Amidoazobenzols mit rauchender Schwefelsäure. Violettschimmernde, dem Chromchlorid ähnliche Nadeln, welche beim Trocknen verwittern. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, wird daraus jedoch durch Mineralsäuren abgeschieden. Ihre Salze sind gelb gefärbt, äusserst leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Sie enthält die Sulfogruppen in verschiedenen Benzolkernen, und wird durch Reduktionsmittel in Sulfanilsäure und p Phenylendiaminsulfosäure gespalten.

MIM EAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Beide Sulfosäuren des Amidoazobenzols, namentlich die Disulfosäure, sind werthvolle gelbe Farbstoffe. Das Natronsalz der Letzteren kommt unter dem Namen Säuregelb oder Echtgelb in den Handel. Sie dienen ferner zur Herstellung von Disazofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs und des Croceïns.

Acetylamidoazobenzol (71) $C_6H_5 - N_2 - C_6H_4NHC_2H_3O$ bildet bei 141° schmelzende gelbe Blättchen. Löst sich unverändert mit rother Farbe in Salzsäure und wird erst beim Kochen verseift.

Dimethylamidoazobenzol (10)

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (11)

$$HSO_3\overset{1}{-} C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Das Dimethylamidoazobenzol entsteht durch Einwirkung von Dimethylanilin auf salzsaures Diazobenzol, während bei Anwendung der Diazobenzolsulfosäure statt des Letzteren die obige Monosulfosäure erhalten wird.

Die Base bildet goldgelbe, bei 115° schmelzende Blättchen, das Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N_3HCl$, violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Der Basencharakter des Amidoazobenzols scheint durch Einführung von Alkoholresten in die Amidogruppe verstärkt zu werden, denn die Salze des Dimethylamidoazobenzols sind weit beständiger als die des Amidoazobenzols. Eine verdünnte Lösung der Base wird schon durch geringe Säuremengen roth gefärbt. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Körpers als Indikator bei der alkalimetrischen Titration. Essigsäure sowie Amidosulfosäuren sind ohne Wirkung auf den Körper.

Die Monosulfosäure bildet violettschimmernde, schwer lösliche Nadeln. Ihre Salze sind goldgelb, meist gut krystallisirbar. Chlorcalcium fällt aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze das unlösliche Kalksalz in Form eines schillernden Niederschlags.

Das Natronsalz der Sulfosäure hat als Farbstoff unter den Bezeichnungen Tropäolin D, Orange III und Helianthin Verwendung gefunden. Auf Wolle und Seide erzeugt der Farbstoff ein hübsches Orange, doch steht die grosse Säureempfindlichkeit desselben seiner Brauchbarkeit entgegen.

Phenylamidoazobenzol (*12*)

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}HC_6H_5.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diphenylamin auf Diazobenzolchlorid. Es krystallisirt in goldgelben, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn löslichen, in Wasser unlöslichen Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Säuren färben die alkoholische Lösung violett und fällen die Salze in Form grauer Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Violett übergeht.

Durch Behandeln mit Amylnitrit geht es in ein bei 119,5° schmelzendes Nitrosamin über.

Durch Reduktionsmittel wird es in Anilin und p Amidodiphenylamin gespalten.

Phenylamidoazobenzolsulfosäure (*12*)

$$HSO_3 - \overset{1}{C_6H_4} - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}HC_6H_5.$$

Tropäolin 00. Orange IV.

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Diphenylaminlösung. Die Säure bildet graphitartige, in Wasser schwierig, mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gut krystallisirt, goldgelb, und mit Ausnahme der ganz unlöslichen Calcium- und Baryumsalze in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe. Das Natriumsalz findet unter obigen Bezeichnungen als Farbstoff starke Verwendung. Es erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange.

Die aus der Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte isomere Verbindung findet unter dem Namen Metanilgelb Verwendung und zeichnet sich durch eine gelblichere Nuance aus.

Auch aus verschiedenen Diazotoluolsulfosäuren sind mit Diphenylamin gelbe Farbstoffe dargestellt worden.

Fast alle Phenylamidoazoverbindungen lassen sich durch vorsichtige Behandlung ihrer Nitrosamine mit Salpetersäure in Nitrokörper überführen, welche die Nitrogruppe im Diphenylaminrest enthalten. Verschiedene so erhaltene Körper finden als Farbstoffe unter der Bezeichnung Azoflavin, Citronin, Jaune indiene, Ver-

wendung. Sie zeichnen sich vor den nicht nitrirten Farbstoffen durch eine gelbere Nuance aus.

Auch höhere Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols sind versuchsweise als Farbstoffe angewandt worden.

Amidoazotoluolbenzol (*13*)

$$C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}H_2.$$

Aus p Diazotoluol und Anilin. Lange gelbbraune Nadeln. Schmelzpunkt 147°.

Amidoazotoluole (*13*)

A. $C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}H_2.$

Aus Orthotoluidin in ähnlicher Weise wie Amidoazotoluol erhalten. Schmelzpunkt 100°.

B. $C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}H_2$ (*13*).

Aus pDiazotoluol und oToluidin. Schmelzpunkt 127—128°.

C. $C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{3}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{N}H_2$ (*13*).

Aus Metatoluidin. Schmelzpunkt 80°.

D. $C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{N}H_2$ (*13*).

Durch Umlagerung des pDiazoamidotoluols mit Metatoluidin. Schmelzpunkt 127°.

E. $C_6H_4\overset{1}{C}H_3 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{4}{C}H_3\overset{2}{N}H_2$ (*14*).

Durch Umlagerung von pDiazoamidotoluidin mit pToluidin. Schmelzpunkt 118,5°. Wird durch Säuren grün gefärbt.

Sämmtliche Amidoazotoluole werden durch rauchende Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, von denen einige als gelbe Farbstoffe Verwendung finden.

Die zuerst beschriebenen vier Amidoazotoluole A, B, C und D enthalten die Amidogruppe in der Parastellung zur Azogruppe, sie bilden bei der Reduktion pDiamidotoluol und werden sämmtlich durch Säuren roth gefärbt.

Das zuletzt beschriebene Amidoazotoluol: E enthält beide Gruppen in der Orthostellung, bildet bei der Reduktion o Diamidotoluol und wird durch Säuren grün gefärbt.

Amidoazoxylole.

Es sind sieben isomere Amidoazoxylole bekannt, in Betreff derer wir auf die Literatur verweisen (*15*, *16*). Im Allgemeinen zeigen dieselben dem Amidoazobenzol und den Amidoazotoluolen verwandte Eigenschaften.

Diamidoazobenzole (*12*, *13*).

A. Chrysoidin (*17*, *18*). **Phenylazo-m Phenylendiamin.**

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_6H_3\overset{1}{\underset{3}{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}}}.$$

Das Chrysoidin entsteht beim Vermengen äquivalenter Lösungen von salzsaurem Diazobenzol und m Phenylendiamin. Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 117,5° schmelzenden Nadeln, ist schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich (*18*).

Es bildet mit Säuren Salze (*18*), von denen die einsäurigen beständig und in Lösung gelb, die zweisäurigen roth und durch Wasser zersetzlich sind.

$C_{12}H_{12}N_4HCl$ bildet, je nach schnellerer oder langsamerer Ausscheidung, lange, rothe, verfilzte Nadeln oder anthracitschwarze, treppenförmige Oktaeder mit grünem Flächenschimmer. Durch einen Salzsäureüberschuss entsteht das mit rother Farbe lösliche, durch Wasser zersetzliche Salz $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$.

Durch Reduktion wird das Chrysoidin in Anilin und Triamidobenzol gespalten (*18*).

$C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 250° (*18*).

Beim Erwärmen mit Jodmethyl entsteht ein Dimethylderivat.

Tetramethylchrysoidin wurde aus Tetramethylphenylendiamin und Diazobenzolchlorid dargestellt (*18*).

Aus Chrysoidin entsteht mit rauchender Schwefelsäure eine

Sulfosäure, welche sich ebenfalls aus p-Diazobenzolsulfosäure und m-Phenylendiamin darstellen lässt.

Das von Witt entdeckte Chrysoidin ist einer der wenigen basischen Azofarbstoffe. Es färbt, wie alle basischen Farbstoffe, die mit Tannin gebeizte Baumwolle und findet in der Baumwollfärberei namentlich als Nuancirungsmittel Verwendung. Seine Nuance ist ein etwas orangestichiges Goldgelb.

Als erster auf dem Wege der glatten Synthese dargestellter Azofarbstoff ist es von historischem Interesse.

B. Symmetrische Diamidoazobenzole (*19*, *20*).

Paraazoanilin

$$\overset{1}{N}H_2\,C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}H_2.$$

Entsteht durch Verseifen seiner unten beschriebenen Acetylderivate mit Salzsäure (*20*, *19*).

Lange, flache, bei 140° schmelzende gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol.

Die einsäurigen Salze sind mit grüner, die zweisäurigen mit rother Farbe in Alkohol löslich.

Acetylderivat (*20*) $C_{12}H_{11}N_4C_2H_3O$. Bildet sich bei Behandlung von Diazoacetanilid mit Anilin und wenig Salzsäure. Schmelzpunkt 212°. Bildet mit rother Farbe lösliche Salze.

Diacetylderivat $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ (p Azo-Acetanilid). Entsteht durch Reduktion von Nitracetanilid mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak (*19*). Gelbe, bei 282° schmelzende Nadeln.

Tetramethylderivat (*21*) $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N} = \overset{1}{N}C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2$ (Azylin). Entsteht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dimethylanilin, sowie durch Einwirkung von p Diazodimethylanilin auf Dimethylanilin (*22*).

Die als Hydrazoverbindungen angesehenen Körper: das Diphenin von Gerhardt und Laurent (*23*), sowie das Hydrazoanilin von Haarhaus (*24*), dürften ebenfalls als Diamidoazoverbindungen aufzufassen sein, da sie einen entschiedenen Farbstoffcharakter zeigen, welcher den Hydrazoverbindungen abgeht.

Triamidoazobenzol

$$H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{3}{N} = \overset{4}{N} - C_6H_3 \begin{cases} \overset{1}{NH_2} \\ \overset{3}{NH_2} \end{cases} \quad (25)$$

(Phenylenbraun, Vesuvin, Bismarckbraun).

Das Triamidoazobenzol bildet braungelbe, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichtlösliche warzige Krystalle. Schmelzp. 137°. Säuren färben die braungelbe Lösung rothbraun und bilden zweisäurige Salze.

Das Triamidoazobenzol bildet sich neben anderen Azokörpern bei Behandlung von Metaphenylendiamin mit salpetriger Säure. Sein Chlorhydrat bildet einen Bestandtheil des unter obigen Bezeichnungen in den Handel kommenden Farbstoffes. Es ist ausser dem Chrysoidin der einzige zur Verwendung kommende basische Azofarbstoff, und in seinem Verhalten zur Faser diesem ähnlich. Es findet in der Baumwollfärberei sowie in der Lederfärberei Verwendung.

Das käufliche Bismarckbraun dürfte der Hauptmenge nach aus dem Disazokörper von der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} N=N-C_6H_3(NH_2)_2 \\ N=N-C_6H_3(NH_2)_2 \end{cases}$$

bestehen.

Diamidoazotoluole siehe (*26*, *27*).

Benzol-Azonaphtylamin (*28*, *29*).

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{NH_2}.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf α Naphtylamin.

Sulfosäuren: α, durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf α Naphtylamin, und β, auf β Naphtylamin (*23*, *24*).

Aus p Diazotoluol und α Naphtylamin ist die entsprechende Toluolverbindung dargestellt (*27*).

Ein Farbstoff, welcher sich durch Einwirkung von p Nitrodiazobenzol (aus Paranitranilin) auf Naphthionsäure (α Naphtylamin α Sulfosäure) bildet, findet unter dem Namen Orseilleersatz oder Orseillin Verwendung (*72*). Derselbe färbt Wolle im sauren Bade bräunlich roth.

KIM KATH KIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C.

Amidoazonaphtalin (*30*).

α: $C_{10}H_7 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{N}H_2$.

Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssiges α Naphtylamin und wird am leichtesten durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten. Die Base bildet rothbraune, bei 175° schmelzende Nadeln, welche einen grünen Metallreflex zeigen, sich schwierig in Alkohol, leichter in Xylol lösen.

Die Salze sind in Alkohol mit violetter Farbe löslich, und werden durch Wasser zersetzt. Die Amidogruppe steht zur Azogruppe in der α Parastellung.

Sulfosäuren des Körpers entstehen einerseits durch Behandlung desselben mit rauchender Schwefelsäure, andererseits durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit α Naphtylamin.

Eine durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Naphthionsäure entstehende Amidoazonaphtalindisulfosäure entspricht einem in seiner Constitution von Obigem verschiedenen Azokörper, da in dieser Säure die sonst von der Azogruppe in Anspruch genommene zweite α Stelle durch die Sulfogruppe besetzt ist, und erstere in die Ortho- (β) Stelle (2 : 1) tritt.

Das auf obige Weise aus β Naphtylamin erhaltene Amidoazonaphtalin (Schmelzpunkt 156°) ist ebenfalls eine Orthoverbindung (Stellung 1 : 2) und zeigt, wie alle Azokörper dieser Klasse, einen schwächeren Basencharakter.

Auch gemischte Amidoazonaphtaline sind dargestellt worden.

In Orthostellung amidirte Azonaphtaline lassen sich nicht in beständige Diazokörper überführen. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure, welche überhaupt nur in sehr sauren Lösungen einwirkt, gehen sie unter Stickstoffentwicklung in Oxyazokörper über.

Paraamidoazonaphtaline bilden beständige Diazokörper, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensiren (Azoschwarz s. w. unten).

II. Oxyazoverbindungen.

Oxyazobenzol (*31, 32, 33*).

$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H$

(Phenoldiazobenzol).

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenolnatrium (*32*), sowie bei Behandlung der Diazobenzolsalze mit kohlensaurem Baryt (*31*).

In Wasser wenig, in Alkohol sowie in Alkalilauge leicht lösliche, bei 151° schmelzende Nadeln (*31*).

Der Körper entsteht ferner durch Einwirkung von Nitrosophenol auf Anilin (*33*), sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das isomere Azoxybenzol (*34*).

p Sulfosäure: $\overset{1}{HSO_3} - C_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H$.

Entsteht durch Behandeln des vorigen mit rauchender Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium.

Der Körper hat unter der Bezeichnung Tropäolin Y als Farbstoff Verwendung gefunden.

Die damit erzielte Nuance ist jedoch wenig lebhaft, stark ins Bräunliche ziehend.

Die isomere Metasulfosäure entsteht in gleicher Weise aus der m Diazobenzolsulfosäure und Phenolnatrium (*36*).

Dioxyazobenzol (*35*).

A. Unsymmetrisches: $C_6H_5 - N = N - C_6H_3\begin{cases}\overset{1}{O}H\\ \overset{3}{O}H\end{cases}$.

Bildet sich durch Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin.

Rothe, in Alkalilauge, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 161°.

p Sulfosäure:

$HSO_3 - C_6H_4 - N = N - C_6H_3\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}$.

(Tropäolin O.)

Entsteht durch Behandeln des vorigen mit Schwefelsäure (*37*), sowie durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin (*36. 37*).

Die Säure bildet in auffallendem Lichte fast schwarze, grünschillernde, im durchfallenden rothe Nadeln. Starke Säure, welche aus Kochsalzlösung Salzsäure frei macht und dabei in das Natriumsalz übergeht.

Die Salze sind orangegelb und werden nur durch concentrirte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Der Körper besitzt ein starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Goldgelb. Er hat als Farbstoff namentlich in der Seidenfärberei Verwendung gefunden.

Die Metasulfosäure entsteht aus mDiazobenzolsulfosäure und Resorcin (*36*).

B. Symmetrische Dioxyazobenzole (Azophenole) sind durch Schmelzen von Nitro- und Nitrosophenol mit Kali dargestellt worden (*38*).

a) Paraazophenol aus pNitro- oder Nitrosophenol. Schmelzpunkt 204°.

b) Orthoazophenol aus oNitrophenol. Schmelzp. 171°.

Cumylazoresorcin $(CH_3)_3\,C_6H_2-N=N-C_6H_3(OH)_2$. Aus Diazocumol und Resorcin (*39*). Schmelzp. 199°.

Oxyazobenzoltoluol (*33*). (Phenoazotoluol) $CH_3\,C_6\,H_4-N=NC_6H_4OH$. Aus Nitrosophenol und Paratoluidin. Schmelzp. 151°.

Amidooxyazobenzol (*40*):

$$H_2\overset{1}{N}C_6H_4-\overset{3}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4\overset{4}{O}H.$$

Schmelzp. 168°. Entsteht durch Verseifen des Acetylderivats:

$$C_2H_3OHN-C_6H_4-N=N-C_6H_4OH.$$

Schmelzp. 208°, welches durch Einwirkung von Phenolnatrium auf die aus Monacetyl-Metaphenylendiamin dargestellte Diazoverbindung erhalten wird.

Auch durch Einwirkung der isomeren Kresole auf Diazokörper sind Oxyazoverbindungen erhalten worden (*39*, *41*, *42*).

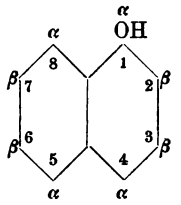
αAzonaphtalin-Resorcin: (*46*) $C_{10}H_7-N=N-C_6H_3(OH)_2$. Rothe, gegen 200° schmelzende Nadeln.

Naphtolazofarbstoffe.

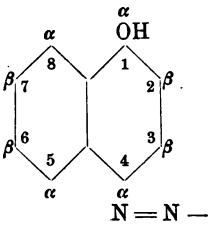
Diese, zu den Oxyazokörpern gehörigen Verbindungen haben im Laufe des letzten Jahrzehnts durch ihre Farbenschönheit und ihr starkes Färbevermögen eine so grosse Bedeutung für die Tinctorial-

industrie erlangt, dass eine Zusammenstellung derselben in einem eigenen Abschnitt am Platz sein dürfte.

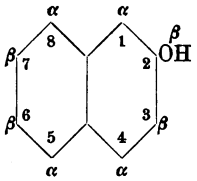
Die beiden isomeren Naphtole vereinigen sich wohl mit sämmtlichen Diazoverbindungen zu Azokörpern, und zwar gilt hier die Regel, dass beim α Naphtol:



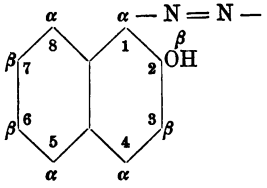
die Azogruppe in die zweite α Stellung desselben Kerns, also wie bei den Benzolderivaten mit freier Parastelle, in die Parastellung tritt. Die einfachsten α Naphtolazokörper sind demnach dem folgenden Schema gemäss constituirt:



Das β Naphtol:



besitzt keine freie Parastelle, und hier tritt die Azogruppe zum Hydroxyl in Orthostellung, und zwar in die benachbarte α Stelle:



NLM NATH MTM LIBRARY
CHEM. BLDG. U.C

Die früher ausgesprochene Ansicht (vergl. 1. Auflage dieses Buches), dass bei einer Besetzung der Ortho α Stelle des β Naphtols die Azogruppe in eine andere Stellung, z. B. in Stelle 3 (β_2) tritt, hat sich als irrig erwiesen. β Naphtolderivate, in denen diese α Stelle besetzt ist, liefern überhaupt keine Azofarbstoffe, desgleichen α Naphtolderivate bei Besetzung der Stellen 2 und 4 (z. B. die α Naphtoldisulfosäure 1 : 2. 4).

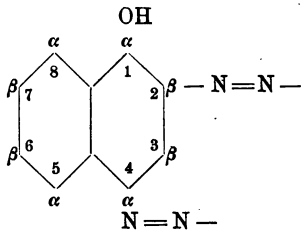
Im Allgemeinen sind die Azokörper, bei welchen die Orthostellung zwischen Chromophor und Auxochrom vorliegt, weit brauchbarere Farbstoffe, als die Körper der Parareihe.

Letztere zeigen in viel höherem Grade die lästige Eigenschaft, ihre Nuance unter dem Einfluss von Alkalien und Säuren zu ändern, als es bei den ersteren der Fall ist. Es gilt dieses sowohl von den Oxy- als von den Amidoazokörpern, namentlich aber von den Naphtolfarbstoffen.

Das β Naphtol liefert deshalb im Allgemeinen viel brauchbarere Farbstoffe als das α Naphtol. Die Farbstoffe aus letzterem zeigen mit Alkalien auffallende Farbenveränderungen.

Ist aber im α Naphtol die Parastelle besetzt, wie es bei der α α Sulfosäure (1 : 4) desselben der Fall ist, so greift die Azogruppe in die β (Ortho) Stellung ein und es entstehen beständige und brauchbare Farbstoffe.

Während die Diazoverbindungen auf das β Naphtol nur immer einmal reagiren, ist das α Naphtol im Stande, wie das Phenol, zwei Azogruppen aufzunehmen. In den so entstehenden Disazokörpern tritt dann die zweite Azogruppe in die Stellung 2, so dass dieselben dem folgenden Schema entsprechen:



Die Naphtolazofarbstoffe kommen fast ausschliesslich in Gestalt ihrer Sulfosäuren zur Verwendung.

Diese können einerseits durch Combination sulfonirter Diazo-

verbindungen mit Naphtolen, andrerseits von beliebigen Diazoverbindungen mit Naphtolsulfosäuren erzeugt werden.

Mit Hilfe der isomeren Naphtolsulfosäuren lassen sich aus derselben Diazoverbindung ganz verschiedene Farbstoffe erzeugen.

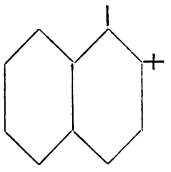
Zum Verständniss des Nachfolgenden ist es nöthig, wenigstens die wichtigsten Sulfosäuren der Naphtole einer näheren Besprechung zu unterziehen.

Vom αNaphtol kennt man gegenwärtig nicht weniger als 6 Mono- 6 Di- und 2 Trisulfosäuren, während vom β Naphtol 4 Mono-, 4 Di- und eine Trisulfosäure dargestellt wurden. Wir geben nachstehend eine schematische Uebersicht derselben, in welcher wir der Einfachheit wegen OH durch |, SO_3H durch + bezeichnen. Im Uebrigen können wir hier, wie auch bezüglich der Naphtylamin- und Dioxynaphtalinsulfosäuren auf die trefflichen Specialwerke: „Reverdin und Fulda, Naphtalinderivate (Basel 1894 Georg's Verlag)“ und „Täuber, Die Sulfosäuren der Naphtylamine und Naphtole (Berlin R. Gärtner 1892)“ verweisen.

α Naphtolsulfosäuren.

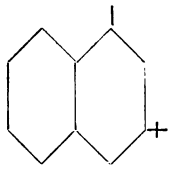
Monosulfosäuren.

1:2



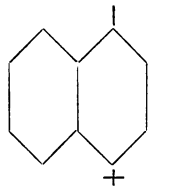
Schäffer'sche Säure
Schäffer Annal.
152. 293.

1:3



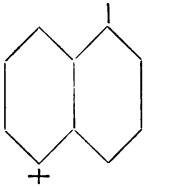
Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R. Patent
57 910. Pat. Anm. 9563
Kalle & Co.

1:4



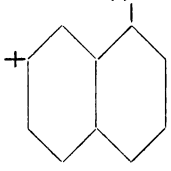
α Säure Nevile u.
Winther. Ber. 13.
1949.

1:5



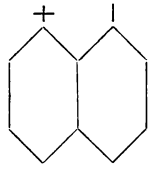
L Säure. Erdmann
Annal. 247. 343. Schulz
Ber. 20. 3161.

1:7 (?)



Liebmann u. Studer
Pat. Anm. 4327 v.
6. Juni 1887.

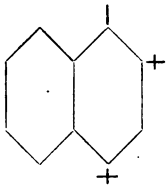
1:8



Schöllkopf'sche Säure
D. R. P. 40571. Erdmann
Annal. 247. 348.

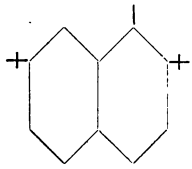
Disulfosäuren.

1:2:4



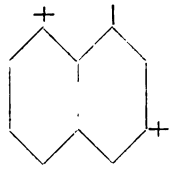
Disulfosäure für Naphtolgelb. Bender. Ber. 22. 999.

1:2:7



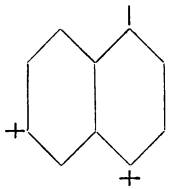
Bender. Ber. 22. 996.

1:3:8



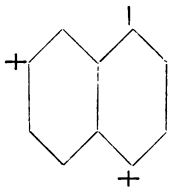
ε Disulfosäure D. R. P. 55 094. Ber. 22. 3332.

1:4:6



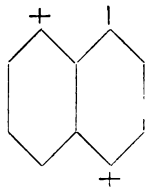
Dahl & Co. D. R. Pat. 41 957.

1:4:7



Dahl & Co. D. R. Pat. 41 957. Armstrong u. Wynne. Proc. C. S. 1890. 17.

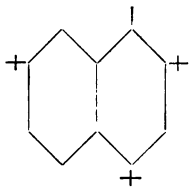
1:4:8



Disulfosäure S oder δ. Schöllkopf. D. R. Pat. 40 571. Ber. 23. 3090.

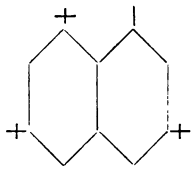
Trisulfosäuren.

1:2:4:7



Sulfosäure für Naphtolgelb S. D. R. P. 10 785. Ber. 22. 996.

1:3:6:8

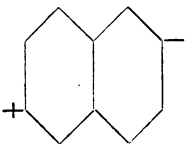


Sulfosäure für Chromotrop. D. R. P. 56 058.

β Naphtolsulfosäuren.

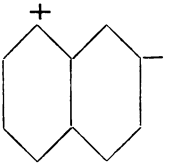
Monosulfosäuren.

2 : 6



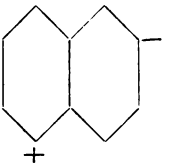
Schäffer'sche oder β Säure. Ann. 152. 206.

2 : 8



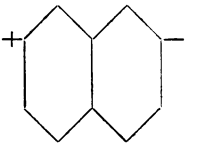
α oder Croceïn-Säure. D. R. P. 18 027.

2 : 5



γ Monosulfosäure. Dahl & Co. D. R. P. 29 084.

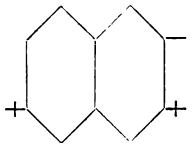
2 : 7



F oder δ Säure. D. R. P. 42 112. u. 45 221.

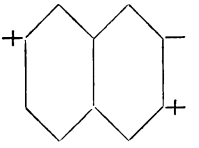
Disulfosäuren.

2 : 3 : 6



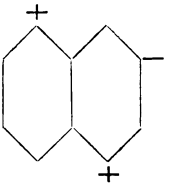
R Säure. D. R. P. 3229.

2 : 3 : 7



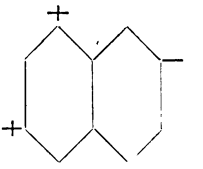
δ Disulfosäure. D. R. P. 4400. Weinberg, B. 20. 2911.

2 : 4 : 8



Disulfosäure C. Pat. Anm. Casella & Comp. C. 3542.

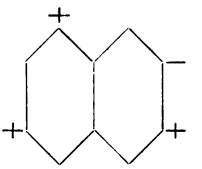
2 : 6 : 8



G Säure. D. R. P. 3229.

Trisulfosäure.

2 : 3 : 6 : 8

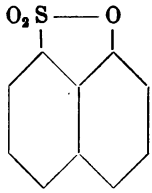


D. R. P. 22 038. Höchster Farbwerke.

Von diesen Sulfosäuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen nur wenige Verwendung. Vom α Naphtol ist es hauptsächlich nur eine Säure, die Monosulfosäure von Nevile und Winther (1 : 4); vom β Naphtol sind es: die Schäffer'sche Säure (2 : 6), die Croceïnsäure (2 : 8), die beiden Disulfosäuren R (2 : 3 : 6) und G

(2 : 6 : 8). Auch die Trisulfosäure des βNaphtols hat technische Verwendung gefunden.

Die Sulfosäuren des αNaphtols, welche Hydroxyl- und Sulfogruppe in der sogenannten Peristellung (1 : 8) enthalten, wie die Schöllkopf'sche Säure und die sich davon ableitenden Di- und Trisulfosäuren, gehen zwischen den beiden Gruppen eine eigenthümliche innere Anhydrisation ein. Es entstehen Körper, welche den Namen „Sultone" erhalten haben. Das einfachste Sulton entsteht beim Erhitzen der Schöllkopf'schen Säure und hat die folgende Constitution:



Merkwürdigerweise ist dieser Körper unzersetzt flüchtig. Aus den Di- und Trisulfosäuren entstehen entsprechende Sultonsulfosäuren.

Von allen Sulfosäuren haben wohl unstreitig die beiden Disulfosäuren R und G die grösste Wichtigkeit erlangt.

Sulfonirt man βNaphtol mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei niederer Temperatur, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, die Schäffer'sche und die Croceïnsäure. Während die Letztere beim weiteren Sulfoniren mit stärkerer Schwefelsäure ausschliesslich G-Disulfosäure zu liefern scheint, geht die Schäffer'sche Säure in ein Gemisch von Letzterer mit RSäure über. Man wird daher beim höheren Sulfoniren des βNaphtols stets ein Gemisch von diesen beiden Disulfosäuren erhalten. Dieselben lassen sich in Form ihrer Natriumsalze durch Alkohol trennen. Das Salz der GSäure ist darin leichtlöslich, das der RSäure fast unlöslich.

Ebenso wird die Trennung der Schäffer'schen Säure von der Croceïnsäure ausgeführt, da nur Letztere ein in Weingeist lösliches (basisches) Natriumsalz bildet.

Die Azofarbstoffe, sowohl der verschiedenen Mono- als der Disulfosäuren unterscheiden sich wesentlich in Bezug auf ihre Nuance.

Croceïnsäure und GSäure geben sehr ähnliche, meistens stark gelbstichige Farbstoffe, welche sich durch leichte Löslichkeit auszeichnen. Erheblich blaustichiger ist die Färbung der aus der Schäffer'schen Säure erhaltenen Körper, während die RSäure die

blaustichigsten Farbstoffe liefert. Croceïnsäure und G Säure zeigen ausserdem die Eigenschaft, sich viel schwieriger als die übrigen mit Diazokörpern zu combiniren. Versetzt man ein Gemisch von Croceïnsäure und Schäffer'scher Säure mit einer Diazoverbindung (am besten ein Diazoxylol), so bildet sich zuerst der Farbstoff der Schäffer'schen Säure, ein Verfahren, welches zur technischen Trennung beider Säuren benutzt worden ist.

Azobenzol-αNaphtol (*1*).

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{O}H.$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Naphtollösung. Gelbe, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Blättchen.

Monosulfosäure.

$$HSO_3\overset{1}{C}_6H_4 - \overset{4}{N} = \overset{4}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{O}H$$

(Orange I. Tropäolin 000 No. II) (*11*).

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf αNaphtol. Die freie Säure bildet fast schwarze grünschillernde Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe. Die Alkalisalze sind orangegelb, in Wasser leicht löslich und werden durch überschüssiges Alkali roth gefärbt (Unterschied von den βNaphtolfarbstoffen).

Das Natronsalz findet unter obigem Namen Verwendung in der Färberei.

Im sauren Bade erzeugt es auf Wolle und Seide ein Orange, welches etwas röther und weniger rein ist als das mit βNaphtolorange erzeugte. Das Kalksalz ist unlöslich, amorph. Wegen der Eigenschaft, unter dem Einfluss der Alkalien die Farbe zu verändern, stehen die αNaphtolfarben den aus βNaphtol erzeugten an technischer Bedeutung nach.

Azobenzol-βNaphtol (*1*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H.$$

Gelbe, in Alkalilauge unlösliche Blättchen.

Monosulfosäure.

$$HSO_3{}^{1}C_6H_4 - N^{4}=N^{1} - C_{10}H_6{}^{2}OH$$

(Orange II. Tropäolin 000 No. 1) (*11*).

Aus pDiazobenzolsulfosäure und βNaphtol. Die Säure bildet orangegelbe, in Wasser lösliche Blättchen, welche beim Trocknen unter Wasserverlust in ein mennigrothes Pulver übergehen.

Die Alkalisalze sind der Säure ähnlich und werden durch überschüssiges Alkali nicht verändert (Unterschied von den αNaphtolfarbstoffen). Das Kalksalz ist schwerlöslich, das Baryumsalz ganz unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit fuchsinrother Farbe.

Auf Wolle und Seide erzeugt es ein schönes Orange und gehört zu den wichtigsten Azofarbstoffen.

Monosulfosäure.

$$C_6H_5 - N=N^{1} - C_{10}H_5{}^{2}OH\,HSO_3{}^{6}$$

(Croceïn-Orange).

Aus Diazobenzol und der Schäffer'schen βNaphtolmonosulfosäure (βSäure). Die Nuance des Farbstoffs ist etwas gelblicher als die des Vorigen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe.

Disulfosäure.

$$C_6H_5-N=N-C_{10}H_4\begin{cases}=(HSO_3)_2\\ {}^{2}OH\end{cases}$$

(Orange G).

Entsteht durch Einwirkung von βNaphtoldisulfosäure (der spirituslöslichen Modification G. pag. 51) auf Diazobenzol. Gelbstichiges Orange, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich.

Amidobenzol-Azo-Disulfo-βNaphtol.

$$H_2N^{1}-C_6H_4-N^{4}=N^{1}-C_{10}H_4\begin{cases}=(HSO_3)_2\\ {}^{2}OH\end{cases}.$$

Durch Verseifen der unten erwähnten Acetylderivate (*43*), sowie durch Einwirkung von βNaphtoldisulfosäure (RSäure) und Paradiazoanilin (*44*) (aus pPhenylendiamin und 1 Mol. HNO_2). Braungelbe Blättchen, in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Die Lösung wird durch Alkaliüberschuss roth gefärbt.

Acetylderivat: $C_2H_3O.HN-C_6H_4-N_2-C_{10}H_4\begin{cases}(HSO_3)_2\\OH\end{cases}$ (*43*).

Aus p Diazoacetanilid und Naphtoldisulfosäure. Rothe Blättchen.

Auch aus Diazotoluolen und deren Sulfosäuren sind mit β Naphtol und dessen Sulfosäuren technisch brauchbare Farbstoffe erhalten worden.

Azofarbstoffe aus β Naphtoldisulfosäuren und den höheren Homologen des Diazobenzols (*45*).

Wie schon Seite 52 bemerkt wurde, geben die isomeren Disulfosäuren des β Naphtols mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe von ganz verschiedener Nuance. Die Farbentechnik hat von dieser Thatsache Gebrauch gemacht.

Während die Disulfosäure G mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen des Naphtalins scharlachrothe Farbstoffe bildet, entstehen aus der Sulfosäure R schon mit den Diazokörpern der Benzolreihe rothe Farbstoffe, deren Tiefe im Allgemeinen mit der Molekulargrösse wächst (*45*).

Letztere Säure erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole sowie der höheren Homologen des Benzols scharlachrothe Farbstoffe, welche unter dem Namen Ponceau R, RR, RRR, und G in der Wollfärberei eine grossartige Verwendung finden. α Diazonaphtalin erzeugt mit der R Säure ein tiefes Bordeauxroth. (Bordeaux B.)

Mit Diazonaphtalinsulfosäure entsteht ein, unter dem Namen „Amaranth" bekannter Farbstoff.

o Diazoanisol und seine Homologe bilden sehr schöne rothe Farbstoffe, welche unter dem Namen „Coccinin" Verwendung finden.

Die mit den Diazoverbindungen der Benzolreihe erhaltenen Ponceaux R, RR, RRR, sowie das Coccinin, bilden scharlachrothe Pulver, welche durch concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst werden. Ihre Kalksalze sind krystallinisch, in heissem Wasser löslich. Die Körper, welche auf beiden Seiten Naphtalinreste enthalten, lösen sich in Schwefelsäure mit violetter oder blauer Farbe.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten der mittels der Naphtoldisulfosäuren dargestellten Azofarbstoffe, soweit dieselben nicht in das später behandelte Kapitel der Disazokörper gehören, zusammengestellt.

MIM KATO MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Ponceau 2G	(Farbw. Höchst)	RSäure mit Diazobenzol
„ R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	„ „ Diazopara- und Metaxylol (aus käuflichem Xylidin)
„ 2R	(Actienges. f. Anilin)	RSäure mit Diazomethyl-Xylol (rein)
„ 3R	(Farbw. Höchst)	RSäure mit Diazoäthyl-metaxylol
„ 3R	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	RSäure m. Diazopseudocumol
„ 4R	(Actienges. f. Anilin)	„ „ desgl.
„ 2R	(Farbw. Höchst)	„ „ desgl.
Bordeaux B	(desgl.)	„ „ α Diazonaphtalin
Amaranth	(Cassella & Co.)	„ „ α Diazonaphtalin-sulfosäure
Bordeaux S	(Farbw. Höchst)	RSäure m. α Diazonaphtalin-sulfosäure
Coccinin	(desgl.)	RSäure m. Diazoanisol
Phenetolroth		„ „ Diazophenetol und
Anisolroth		„ „ Homologen
Orange G	(desgl.)	GSäure m. Diazobenzol
Ponceau 2G	(Bad. Anil.- u. Sodaf.)	„ „ Diazopseudocumol
Krystallponceau	(Cassella & Co.)	„ „ α Diazonaphtalin
Neu Coccin	(Farbw. Höchst)	„ „ Diazonaphthion-säure.

Wir bemerken, dass mit diesen Beispielen die Zahl der hierher gehörenden Farbstoffe keineswegs erschöpft ist, und ferner dass die Farbstoffe von verschiedenen Fabriken häufig unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, liegt eine erschöpfende Behandlung aller im Handel befindlichen Azofarbstoffe nicht im Rahmen dieses Buches. Wir können hier auf die von Schultz und Julius (Berlin R. Gärtner) herausgegebenen Tabellen verweisen.

α Naphtalinazo β Naphtol.

$C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H$ (αβ Oxyazonaphtalin).

Entsteht durch Einwirkung von α Diazonaphtalin auf β Naphtol und ist die Muttersubstanz einer Reihe von wichtigen Farbstoffen. Das aus α Diazonaphtalin und α Naphtol erhaltene Paraoxyazonaphtalin

bildet Derivate, welche als Farbstoffe weniger geeignet sind, weil sie, wie alle Paranaphtolfarbstoffe durch Alkalien die Nuance ändern. Die durch Einwirkung der αNaphtol- αSulfosäure und ihrer Derivate erhaltenen brauchbaren Azofarbstoffe sind Orthoderivate und entsprechen einem unbekannten Oxyazonaphtalin von der Stellung:

$$C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{2}{N} - C_{10}H_6\overset{1}{OH}.$$

Diese Substanz dürfte vielleicht mit dem Naphtohydrazon des βNaphtochinon identisch sein. (Vergleiche Einleitung der Azokörper.)

Monosulfosäure (*47*).

$$HSO_3\overset{4}{C}_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{OH}.$$

Echtroth. Roccelin.

Entsteht durch Einwirkung von αDiazonaphtalinsulfosäure auf βNaphtol.

Die Säure sowohl als das Natronsalz bilden braune, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln, welche sich aus heissen Lösungen gallertartig abscheiden. Das Kalksalz ist unlöslich. Der Körper besitzt ein sehr starkes Färbevermögen und erzeugt auf Wolle und Seide ein blaustichiges nicht sehr reines Roth. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe, Wasser scheidet ihn daraus in braunen Flocken ab. Kalk- und Barytsalze sind unlösliche, amorphe Niederschläge.

Disulfosäuren.

I. $C_{10}H_7 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_4\overset{2}{OH}_{(HSO_3)_2}$ (*45*).

a. Bordeaux B (*Farbwerke Höchst*).

Durch Einwirkung der β Naphtoldisulfosäure R auf α Diazonaphtalin. Wird durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt.

b. Krystallponceau 6 R (*Cassella u. Co.*).

Entsteht in derselben Weise aus αDiazonaphtalin und der spritlöslichen (G oder γ) Disulfosäure. Das Natriumsalz zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus.

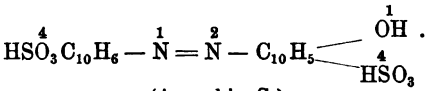
II. $HSO_3\overset{4}{C}_{10}H_6 - \overset{1}{N} = \overset{1}{N} - C_{10}H_5\begin{cases}\overset{2}{OH}\\ \overset{8}{HSO_3}\end{cases}$.

(Croceïn 3BX)

MIM KAPH MIN LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Durch Einwirkung der β Naphtol-α Monosulfosäure (Croceïnsäure) (*48*) auf α Diazonaphtalinsulfosäure. Schön scharlachrother Farbstoff. Wird durch Schwefefelsäure rothviolett gefärbt.

Sulfo-Azonaphtalin-α Naphtolsulfosäure.



(Azorubin S.)

Durch Combination der Diazonaphtalinsulfosäure mit der durch Zersetzen derselben Säure mit Wasser erhaltenen α Naphtol-α Sulfosäure. Schön blaurother Farbstoff.

Aus β Naphtylamin und dessen Sulfosäuren sind verschiedene Farbstoffe dargestellt worden, welche ebenfalls technische Verwendung gefunden haben. Das aus β Diazonaphtalin und β Naphtol entstehende Oxyazonaphtalin findet unter dem Namen „Carminaphte" als Firnissfarbe Verwendung.

Die durch Erhitzen der Schäffer'schen β Naphtolsulfosäure mit Ammoniak entstehende β Naphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure) bildet, in Form ihrer Diazoverbindung mit β Naphtol einen Farbstoff, welcher in der Seidenfärberei Verwendung findet. Mit α Naphtol-α Sulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Brillantscharlach" bekanntes Produkt.

III. Azofarbstoffe aus Carbonsäuren.

Die Diazoverbindungen der Carbonsäuren bilden mit Phenolen und Aminen Azokörper.

Ebenso werden solche durch Combination von anderen Diazoverbindungen mit den Ortho- und Meta-Oxycarbonsäuren (Phenolcarbonsäuren) erhalten.

Sämmtliche Azocarbonsäuren zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Verwandtschaft zu metallischen Beizen (namentlich Chromoxyd). Diese tritt am stärksten bei den Oxycarbonsäurefarbstoffen hervor und erreicht bei der Orthostellung von Hydroxyl und Carboxyl (Salicylsäurefarbstoffe) ihren Höhepunkt.

Verschiedene derartige Körper finden gegenwärtig Verwendung im Zeugdruck und in der Echtwollfärberei.

Azobenzoësäure-Dimethylamidobenzol (50).

$$CO\overset{3}{O}H\,C_6H_4 - \overset{1}{N}=\overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2.$$

Entsteht aus m Diazobenzoësäure und Dimethylanilin.

Metaazobenzoësäure-Phenol (49).

$$CO\overset{3}{O}HC_6H_4 - \overset{1}{N}=\overset{1}{N} - C_6H_4\overset{4}{O}H.$$

Aus m Diazobenzoësäure und Phenol. Schmelzp. 220°.

Ein aus m Azobenzoësäure und Diphenylamin erhaltener Farbstoff wurde unter dem Namen Jeaune resistant au savon als Druckfarbstoff für Chrombeize in den Handel gebracht.

Azobenzoësäure-β Naphtol (49).

$$CO\overset{1}{O}HC_6H_4 - \overset{3}{N}=\overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H.$$

Schmelzp. 235°.

Aethyläther (aus Diazobenzoësäureäther). Schmelzp. 104°.

Monosulfosäure (*49*).

$$CO\overset{3}{O}H\,C_6H_4 - \overset{1}{N}=N - C_{10}H_5\overset{2}{\underset{HSO_3}{OH}}.$$

Aus m Diazobenzoësäure und β Naphtolmonosulfosäure.

Auch Di- und Trisulfosäuren sind durch Einwirkung der m Diazobenzoësäure und ihrer Sulfosäure auf β Naphtoldisulfosäure dargestellt worden.

Azobenzol-dimethylamidobenzoësäure (*50, 39*)

$$C_6H_5 - N=\overset{1}{N} - C_6H_3\begin{cases}\overset{4}{N}(CH_3)_2\\ \overset{2}{C}OOH\end{cases}.$$

Aus Diazobenzol und Dimethyl-m Amidobenzoësäure. Schmelzpunkt 125°.

Dimethylamidobenzoësäure-Azobenzoësäure.

$$CO\overset{3}{O}HC_6H_4 - \overset{1}{N}=\overset{1}{N} - C_6H_3\begin{cases}\overset{2}{C}OOH\\ \overset{4}{N}(CH_3)_2\end{cases} \quad (49).$$

Durch Einwirkung von m Diazobenzoësäure auf m Dimethylamidobenzoësäure.

Azo-δ Diamidobenzoësäure-p Benzolsulfosäure (9)

$$HSO_3^{4} - C_6H_4 - \overset{1}{N} = N - C_6H_2 \begin{cases} (NH_2)_2 \\ COOH \end{cases}.$$

Entsteht durch Einwirkung von p Diazobenzolsulfosäure auf δ Diamidobenzoësäure.

Azobenzolsalicylsäure (52)

$$C_6H_5 - N = \overset{4}{N} - C_6H_3 \begin{cases} {}^{1}OH \\ {}^{2}COOH \end{cases}.$$

Aus Diazobenzol und Salicylsäure.

Nitrobenzolazo-Salicylsäure.

Die Combinationen der isomeren Nitrodiazobenzole mit Salicylsäure zeichnen sich im hohen Grade durch ihre beizenfärbenden Eigenschaften aus. Die Paraverbindung färbt Chrombeize mit orangegelber, die Metaverbindung mit ziemlich rein gelber Farbe an (*82*).

Beide kommen unter dem Namen Alizaringelb (Höchster Farbwerke) in den Handel, Erstere unter der Bezeichnung Alizaringelb R, Letztere als Alizaringelb G. Die Metaverbindung wird namentlich als Ersatz für Kreuzbeeren im Kattundruck verwandt. Oxynaphtoësäuren erzeugen braune Farbstoffe.

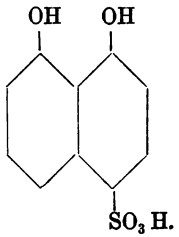
Aus Diazobenzoësäuren und Salicylsäure werden ebenfalls beizenziehende gelbe Farbstoffe dargestellt, welche unter der Bezeichnung „Diamantgelb“ in den Handel kommen (*83*). Auch aus Amidosalicylsäure werden Beizenfarbstoffe dargestellt, da dieselben meistens zu den Disazofarbstoffen gehören, sind sie dort behandelt.

IV. Dioxynaphtalinfarbstoffe.

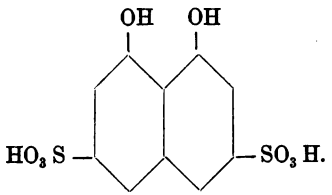
Von den bekannten Dioxynaphtalinen und ihren Sulfosäuren ist bis vor wenigen Jahren nur geringe Anwendung in der Chemie der Azofarbstoffe gemacht worden. Die Farbstoffe, welche sich mit Hilfe derselben erhalten liessen, zeigen eine tiefere (meistens bräunliche) Nuance, als die der Naphtole, sie leiden jedoch häufig an dem Uebelstande, dass ihre Nuance durch Alkalien leicht verändert wird. Unter einem neuen Gesichtspunkt erschienen die Dioxynaphtalinfarbstoffe, als man beobachtete, dass einzelne derselben

brauchbare Beizenfarbstoffe sind. Die ersten Farbstoffe dieser Art wurden von Witt (*84*) aus dem β Naphtohydrochinon (Dioxynaphtalin 1 : 2) dargestellt. Dieselben haben unseres Wissens keine Verwendung gefunden, wohl deshalb, weil ihre Darstellung sich als zu schwierig erwies.

Bei diesen Farbstoffen ist die Verwandtschaft zu den Metallbeizen durch die Orthostellung der beiden Hydroxyle bedingt. Man hat nun gefunden, dass Dioxynaphtalin, welches die Hydroxyle in der Peristellung (1 : 8) enthält, sich mit Bezug auf beizenfärbende Eigenschaften wie eine Orthoverbindung verhält. Dieses Dioxynaphtalin erhält man durch Verschmelzen der Schöllkopf'schen α Naphtolsulfosäure (1 : 8) mit Alkali. Verschmilzt man statt der Monosulfosäuren Di- und Polysulfosäuren, welche Hydroxyl und Sulfogruppe in obiger Stellung enthalten, so entstehen Sulfosäuren dieses Dioxynaphtalins. So entsteht beispielsweise durch Verschmelzen der α Naphtoldisulfosäure S ($\overset{1}{O}H : S\overset{4:8}{O_3}H$) die Dioxynaphtalinsulfosäure S:



Die daraus dargestellten Farbstoffe haben zwar nicht als Beizenfarbstoffe, wegen ihres hohen Egalisationsvermögens aber als Ersatz für Säurefuchsin Verwendung gefunden. Die Combinationen mit Diazotoluolen sowie mit Diazobenzolsulfosäure kommen unter dem Namen „Azofuchsin" (*85*) in den Handel. Sie erzeugen auf Wolle dem Säurefuchsin ähnliche Nuancen, zeichnen sich aber vor diesem durch grössere Licht- und Alkalibeständigkeit aus. Die beizenfärbenden Eigenschaften aber kommen in den mit einer Disulfosäure des Peri-Dioxynaphtalins dargestellten Azofarbstoffen zur Geltung, welche den Namen „Chromotrope" erhalten haben. Diese Säure, welche wir Chromotropsäure nennen wollen, besitzt folgende Constitutionsformel:



Sie entsteht durch Verschmelzen einer *a*Naphtoltrisulfosäure (oder des entsprechenden Sultons), ($\overset{1}{O}H : \overset{3:6:8}{S}O_3H$), welche man durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure, Reduktion und Ersetzen der Amidogruppe durch Hydroxyl erhält (*86*). Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die bemerkenswerthe Eigenschaft aus, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in frappanter Weise modificirt wird. Der aus Diazobenzol hergestellte Farbstoff erzeugt z. B. im sauren Bade auf Wolle gefärbt ein schönes Eosinroth. Thonerdesalze wandeln die Färbung in violett, chromsaure Salze in ein tiefes Dunkelblau um. Mit Hülfe der hochmolekularen Producte lassen sich tief blauschwarze Töne erzeugen.

Die Chromotrope werden, zum Unterschied von den übrigen Beizenfarbstoffen, zuerst im sauren Bade aufgefärbt und durch nachträgliches Kochen mit der Beize (meistens Kaliumbichromat) die gewünschte Färbung entwickelt.

V. Tetrazo- oder Disazofarbstoffe.

Diese Verbindungen unterscheiden sich von den einfachen Azokörpern dadurch, dass sie die Azogruppe — N=N — mehr als einmal im Molekül enthalten.

Nach ihrer Entstehung und Constitution lassen sich dieselben in verschiedene Gruppen eintheilen. Die erste derselben, deren Repräsentant das von Griess entdeckte Phenolbidiazobenzol ist, enthält zwei Azogruppen und die auxochromen Hydroxyl- oder Amidogruppen in einem Benzolkern. Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxy- oder Amidoazokörper.

Die zweite Klasse enthält an einem Kern nur die beiden Azogruppen, während die Auxochrome sich in einem andern Kern befinden. Dieselben entstehen einerseits durch Einwirkung von Diazoazoverbindungen (aus Amidoazoverbindungen dargestellt) auf Amine

oder Phenole, andrerseits lassen sie sich darstellen, wenn man Diamine successive diazotirt und mit Phenolen oder Aminen combinirt (*46*, *43*).

Als dritte Klasse können die vom Benzidin und seinen Analogen abgeleiteten Azoverbindungen aufgefasst werden.

Sie enthalten zwei Azogruppen in zwei verschiedenen Kernen, welche unter einander gebunden sind. Auch tertiäre und quaternäre Azokörper, d. h. solche, welche drei und vier Azogruppen enthalten, lassen sich darstellen.

Phenoldisazobenzol (Phenolbidiazobenzol) (*28*, *56*).

$$C_6H_5 - N = \overset{1}{N} - C_6H_3\overset{2}{OH} - \overset{5}{N} = N - C_6H_5.$$

Bildet sich bei Einwirkung von kohlensaurem Baryum auf Diazobenzolnitrat, sowie bei Einwirkung des letzteren auf Oxyazobenzol.

Braune Blättchen. Schmelzp. 131°.

Aus pDiazotoluol und Oxyazobenzol entsteht die homologe Verbindung. Schmelzp. 110° (*56*).

Resorcindisazobenzol (*46*).

$$C_6H_5 - N_2 - C_6H_2(OH)_2 - N_2 - C_6H_5.$$

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf mDioxyazobenzol entstehen zwei isomere Verbindungen (*46*).

α) Löslich in Alkalien. Schmelzp. 215°.

β) Unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 222°.

pDiazotoluol bildet mit mDioxyazobenzol drei isomere Resorcindisazotoluolbenzole (*46*).

Löslich in Alkalien { *α*) Schmelzp. 196°.
*α*¹) Schmelzp. 241°.
β) Unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 198°.

Das Azotoluolresorcin (aus pDiazotoluol und Resorcin) reagirt ebenfalls auf Diazobenzol und Diazotoluol unter Bildung verschiedener Disazokörper (*46*).

Amidirte Azokörper derselben Klasse entstehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf das unsymmetrische Diamidoazobenzol (Chrysoidin) und seine Homologe.

Aus Chrysoidin und Diazobenzolchlorid entsteht z. B. Azobenzolphenylendiaminbenzol (*57*).

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_2(NH_2)_2 - N = N - C_6H_5.$$

Schmelzp. 250°.

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Auch Homologe sowie Carbonsäuren dieses Körpers sind dargestellt worden (*57*, *58*).

Azofarbstoffe aus Amidoazoverbindungen.

Die Amidoazokörper, deren einfachster Repräsentant das Amidoazobenzol ist, werden durch Behandlung mit salpetriger Säure in die entsprechenden Diazoazoverbindungen übergeführt, welche ebenso wie einfache Diazokörper auf Phenole und Amine unter Bildung von Azofarbstoffen reagiren. Wie die Amidoazokörper reagiren auch die Sulfosäuren derselben.

Benzolazobenzol-Azophenol (Tetrazobenzol-Phenol).

$$C_6H_5-N=\overset{1}{N}-C_6H_4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4\overset{4}{O}H \quad (59).$$

Entsteht durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Phenol, und muss als einfachster Repräsentant dieser Körperklasse angesehen werden.

Benzolazobenzol-Azo-βNaphtol (*60*).

$$C_6H_5-N=\overset{4}{N}-C_6H_4-\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_{10}H_6(\overset{2}{O}H)$$

(Tetrazobenzol-βNaphtol).

Aus Diazoazobenzol und βNaphtol. Ziegelrothes Pulver oder braune grün schillernde Blättchen. Unlöslich in Alkalien. Schwerlöslich in Alkohol, löslich in heissem Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe.

Die Sulfosäuren des Körpers bilden je nach der Stellung der Sulfogruppen die unter dem Namen „Biebricher Scharlach“ und Croceïn in den Handel kommenden Farbstoffe.

Monosulfosäure.

$$\overset{1}{HSO_3}C_6H_4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4-\overset{4}{N}=\overset{1}{N}-C_{10}H_6\overset{2}{O}H \quad (60).$$

Aus Diazoazobenzolmonosulfosäure und βNaphtol. Das Natriumsalz bildet rothe, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln oder ein amorphes rothes Pulver. Die heisse wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Kalk und Barytsalze sind unlöslich.

Disulfosäuren.

A. $HSO_3C_6H_4-N=N-C_6H_3HSO_3-N=\overset{1}{N}-C_{10}H_6\overset{2}{O}H.$

Biebricher Scharlach (*60*).

Aus Diazoazobenzoldisulfosäure und β Naphtol.

Natronsalz in Wasser leicht löslich, zerfliesst mit wenig Wasser zu einem zähen Syrup, welcher bei längerem Stehen krystallinisch wird. Aus verdünntem Alkohol kann es in rothen Nadeln erhalten werden. Kalk- und Baryumsalze sind unlöslich.

Die Disulfosäure kommt meistens für sich, häufig auch mit der Monosulfosäure gemengt, unter dem Namen Biebricher Scharlach als Farbstoff in den Handel. Auf Wolle und Seide erzeugt er eine schön cochenillerothe Nuance. Concentrirte Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit grüner Farbe.

B. $HSO_3-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N=\overset{1}{N}-C_{10}H_5\overset{2}{O}HHSO_3.$

Die beiden isomeren Monosulfosäuren des β Naphtols bilden bei der Einwirkung auf Diazoazobenzolsulfosäure Farbstoffe, deren Charakter, je nach der Stellung der Sulfogruppe, erheblich verschieden ist. Der Azofarbstoff aus der Sulfosäure von Schäffer (β Säure) zeigt eine wenig schöne, blaustichige Nuance, während der mit Hilfe der α Säure erhaltene Farbstoff eine Färbung besitzt, welche der des Biebricher Scharlachs an Reinheit weit überlegen ist.

Der Körper kommt unter dem Namen „Croceïn" 3 B (*61*) in den Handel, und findet namentlich in der Baumwollfärberei Verwendung, obwohl seine Färbungen keineswegs waschecht sind. Aus der o Amidoazotoluolsulfosäure entsteht unter gleichen Bedingungen ein Farbstoff von bläulicherer Nuance, Croceïn 7 B. Alle mit Hilfe der β Naphtol-α Sulfosäure erzeugten Tetrazofarbstoffe bilden leicht lösliche, krystallisirbare Kalksalze, während bei den Azofarben der andern Säure die Kalksalze amorph und unlöslich sind.

Der α Säure ähnlich verhält sich die G Disulfosäure. Mit Diazoazobenzol erzeugt dieselbe einen Farbstoff, welcher dem Croceïn 3 B in den Eigenschaften sehr nahe kommt und unter dem Namen Brillantcroceïn M (Cassella u. Co.) zur Verwendung kommt.

Je nach der Stellung der Sulfogruppen zeigen alle hierher gehörigen Körper ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die Sulfosäuren, welche nur Sulfogruppen in den Benzolresten

enthalten, zeigen die Reaktion der schwefelfreien Azokörper: sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Stehen die Sulfogruppen dagegen allein im Naphtalinrest, so werden die Azokörper bei gleicher Behandlung violett gefärbt. Alle Farbstoffe, welche in beiden Resten sulfonirt sind, lösen sich dagegen mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure. Erhitzt man die grüne, schwefelsaure Lösung des Benzoldisazobenzol-βNaphtols, so färbt sich dieselbe nach und nach blau. Die so entstehende Sulfosäure ist identisch mit dem durch Combination von Diazoazobenzolmonosulfosäure mit βNaphtol-βMonosulfosäure erhaltenen Farbstoff.

Durch Einwirkung von αNaphtylamin auf Diazoazobenzoldisulfosäure entsteht ein brauner Farbstoff, welcher unter dem Namen Orseillebraun zur technischen Verwendung gekommen ist, jedoch keine besondere Wichtigkeit erlangt hat.

Durch Combination von Diazoazobenzoldisulfosäure mit pToluyl-βNaphtylamin entsteht ein unter dem Namen „Wollschwarz“ zur Verwendung kommender Farbstoff.

Benzolazobenzol-Azo-Phenylendiamin (*57*)

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_3(NH_2)_2.$$

Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf mPhenylendiamin erhalten. Braunrothe, in Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 185°.

Benzolazobenzolazo-Toluylendiamin (*57*)

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_7H_5(NH_2)_2.$$

Aus Diazoazobenzolchlorid und mToluylendiamin. Hellbraune Nadeln.

Die Sulfosäuren dieser Körper bilden sich bei Anwendung der Diazoazobenzolsulfosäuren.

Benzolazobenzol-Azoparakresol (*42*)

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}.$$

Durch Einwirkung von Diazoazobenzolchlorid auf pKresol. Braune, bei 160° schmelzende Nadeln. In Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Meldola (*62*) stellte Disazoverbindungen dar, indem er Nitrodiazokörper mit Phenolen oder Aminen combinirte, alsdann die Nitrogruppe reducirte, die entstehenden Amidoverbindungen durch

salpetrige Säure aufs Neue in Diazokörper verwandelte und diese mit Phenolen oder Aminen wieder zu Azokörpern condensirte.

Paranitrodiazobenzol und Diphenylamin gaben z. B.

$$NO_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4NHC_6H_5.$$

Dieses erzeugt bei der Reduktion

$$NH_2-C_6H_4-N=N-C_6H_4NHC_6H_5.$$

Wird dieses in eine Diazoverbindung verwandelt und letztere mit βNaphtol combinirt, so entsteht:

$$\overset{\beta}{HO}.C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4NHC_6H_5.$$

Die auf diesem Wege gebildeten Farbstoffe gehören in dieselbe Reihe mit den aus den Diazoverbindungen des Paraphenylendiamin dargestellten.

Die durch Combination von Nitrodiazokörpern mit primären Aminen erhaltenen Nitroamidodiazokörper wurden ferner mit Phenolen combinirt, die entstandenen Nitrodisazokörper durch Reduktion in Amidoverbindungen und diese in Diazoverbindungen verwandelt, die sich jetzt mit Phenolen zu tertiären Azoverbindungen, welche die Azogruppe dreimal enthalten, vereinigen liessen.

pNitrodiazobenzol bildet mit αNaphtylamin:

$$NO_2-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6\overset{\alpha}{N}H_2,$$

dessen Diazoverbindung sich mit βNaphtol zu:

$$NO_2C_6H_4-N=N-C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6\overset{\beta}{O}H$$

vereinigt. Durch Reduktion der Nitrogruppe und Behandlung mit salpetriger Säure entsteht ein Diazokörper, welcher sich mit βNaphtol zu der tertiären Azoverbindung:

$$HO.C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_6OH$$

vereinigt. In Betreff der zahlreichen auf analogem Wege dargestellten Azokörper muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden (*62*).

Azoschwarz.

Unter den Disazoverbindungen, welche sich von den Amidoazonaphtalinen ableiten, besitzen einige eine tief blauschwarze Färbung und man ist im Stande, durch Auffärben von nicht zu geringen Quantitäten die Wollfaser schwarz zu färben. Der erste derartige Farbstoff wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik

MIT KAPH MIT LIBRARY
CHEM. LIBR. U. C

durch Einwirkung von diazotirter β Naphtylamin-α Monosulfosäure auf α Naphtylamin und Combination des nochmals diazotirten Produktes mit β Naphtoldisulfosäure R dargestellt.

Das Produkt erzeugte violettschwarze Nuancen, die von einem wirklichen Schwarz noch ziemlich entfernt waren. In einer später unter dem Namen Naphtolschwarz in den Handel gebrachten Substanz (Cassella & Co.) war die β Naphtylamin-α Sulfosäure durch die β Naphtylamindisulfosäure G ersetzt. Nachstehend haben wir einige der wichtigsten schwarzen Farbstoffe nach ihren Componenten zusammengestellt:

	Wird diazotirt	Gekuppelt mit	Diazotirt und gekuppelt mit
Naphtolschwarz Cassella & Co. D. R. P. 39029	β Naphtylamin-disulfosäure G.	α Naphtylamin	β Naphtol-disulfosäure R.
Naphtylaminschwarz D. Cassella & Co. D. R. P. 39029 II. Zusatz	α Naphtylamin-disulfosäure.		α Naphtylamin
Naphtolschwarz 6 B. D. R. P. 39029	α Naphtylamin-α Disulfosäure (1 : 4 : 7).		β Naphtylamin-disulfosäure R.
Blauschwarz B. Bad. Anilin- und Sodafabrik	β Naphtylamin-α Monosulfosäure		desgl.
Jetschwarz Bayer & Co. D. R. P. 48924.	Amidobenzol-disulfosäure		Phenyl-α Naphtylamin
Diamantschwarz Bayer & Co. D. R. P. 51504.	Amidosalicyl-säure		α Naphtolsulfosäure 1 : 4
Wollschwarz D. R. P. 38425.	Amidoazobenzol-disulfosäure	Toluyl-α Naphtylamin.	

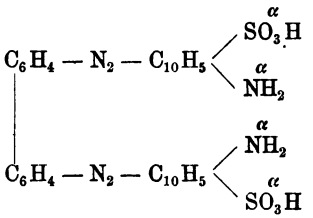
Das Diamantschwarz zeigt die allen Salicylsäurefarbstoffen zukommende Eigenschaft, metallische Beizen anzufärben. Die Zahl der schwarzen Azofarbstoffe ist damit keineswegs erschöpft.

In andern derartigen Produkten werden als erstes Glied der Combination Amidophenolsulfosäuren, wiederum in andern statt der α Naphtylamine Amidonaphtoläther benutzt. Die schwarzen Azofarbstoffe besitzen vor dem meistens gebrauchten Blauholzschwarz den Vorzug der Säurebeständigkeit und grösserer Lichtechtheit,

können im Preise jedoch mit diesem noch nicht concurriren, auch fehlt ihnen die Walkechtheit. Andre schwarze Azofarbstoffe werden in dem folgenden Kapitel behandelt.

Azofarbstoffe aus Benzidin und analogen Basen.

Die aus Benzidin und analogen Basen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Tetrazoverbindungen combiniren sich mit Phenolen und Aminen zu theils gelben oder rothen, theils blauen oder violetten Azofarbstoffen, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, sich in Form ihrer Alkalisalze auf ungebeizter Pflanzenfaser zu fixiren, und in Folge dessen in letzter Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben. Aus Tetrazodiphenyl entsteht mit Naphtionsäure ein Farbstoff



welcher unter dem Namen „Congoroth“ starke Verwendung findet (*64*).

Die Sulfosäure ist blau gefärbt, die Salze sind schön scharlachroth und fixiren sich auf Baumwolle mit derselben Farbe. Leider wird diese, übrigens ziemlich seifenechte Färbung schon durch schwache Säuren in Blau umgewandelt.

Diese Eigenschaft tritt weniger hervor bei einem aus Tetrazo-o-Ditolyl (aus o-Toluidin und salpetriger Säure erhalten) mit β-Naphtylaminsulfosäure (die von Brönner aus Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure mit Ammoniak erhaltene Säure) dargestellten Körper, welcher unter dem Namen „Benzopurpurin B“ in den Handel kommt (*69*).

Es ist hier am Platz, auf die für diese Farbstoffklasse wichtigen Sulfosäuren des β-Naphtylamins etwas näher einzugehen.

Diese Säuren lassen sich einerseits aus dem β-Naphtylamin direkt, andrerseits durch Behandeln der β-Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak darstellen.

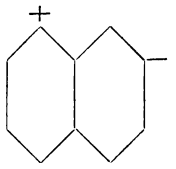
Behandelt man β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen zunächst zwei Monosulfosäuren, von denen die eine

der β Naphtol-α Sulfosäure (Croceïnsäure), die andere der β Naphtol-β Sulfosäure (Schäffer'sche Säure) entspricht.

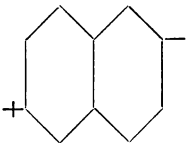
Diese Säuren lassen sich aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren durch Erhitzen mit Ammoniak gewinnen. Wir bezeichnen dieselben analog den Naphtolsulfosäuren als β Naphtylamin α und β Sulfosäure. Eine dritte Monosulfosäure (γ Säure) entsteht nach Dahl bei Behandlung von β Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure bei niederer Temperatur.

Bei höherer Temperatur stellten Bayer und Duisberg eine vierte Sulfosäure dar, welche sie δ Säure nannten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die δ Säure von Bayer und Duisberg (*76*) kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von β Säure mit einer neuen Säure ist, welche Weinberg (*77*) im reinen Zustande kennen lehrte und welche als F Säure bezeichnet wird. Nach einem Patent von L. Cassella u. Co. erhält man diese Säure durch Erhitzen der β Naphtolmonosulfosäure F. (2 : 7) (vergl. S. 51) mit Ammoniak.

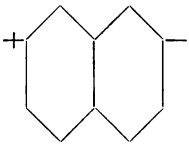
Die Constitution dieser Säuren verdeutlicht das nachstehende Schema, welchem wir noch die wichtigsten Disulfosäuren beifügen. Hier ist, wie bei den Naphtolen, NH_2 durch — und SO_3H durch + bezeichnet.



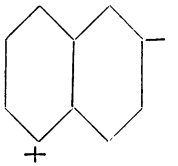
α Säure.
Bad. A. u. Sodafabr.



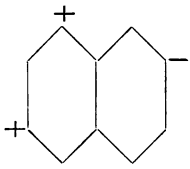
Brönner'sche
(β) Säure.



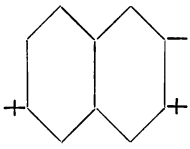
F oder δ Säure.



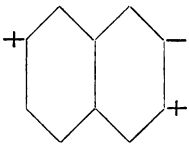
γ Säure oder
Dahl'sche Säure.



Amido-G Säure.

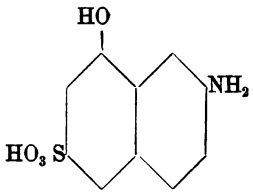


Amido-R Säure.

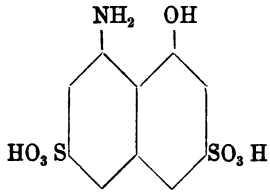


δ Disulfosäure.

Von Bedeutung für die Benzidinfarbstoffe sind ferner zwei Amidonaphtolsulfosäuren, von denen sich die eine (G) von der Amido-G Säure ableitet, während die andre (Disulfosäure H) ein $\alpha\,\alpha$ (Peri) Derivat ist.



Amidonaphtolsulfosäure G.



Amidonaphtoldisulfosäure H.

Von diesen Sulfosäuren erzeugen die β Säure und die F Säure mit Tetrazokörpern schön rothe, die α und die γ Säure dagegen werthlose gelbe Farbstoffe. Die G Disulfosäure combinirt sich nicht mit Diazokörpern.

Wie schon bemerkt, dient die β Säure zur Herstellung des Benzopurpurin B, während die F Säure mit o Tetrazoditolyl ein schwerlösliches blaustichiges Roth liefert, welches als Diaminroth 3 B bekannt ist.

Wendet man ein Gemenge beider Säuren, z. B. die sogenannte δ-Säure an, so entsteht ein sehr schöner Mischfarbstoff, welcher je ein Molekül der beiden Säuren an einem Benzolrest des Ditolyls enthält und den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Deltapurpurin 5 B im Handel vorkommenden Produktes ausmacht.

Ueberhaupt lassen sich aus den Tetrazoverbindungen, vermöge ihrer Eigenschaft, zunächst mit der einen und erst nach längerer Zeit mit der anderen Diazogruppe zu reagiren, durch aufeinander folgende Kombination mit zwei verschiedenen Körpern leicht gemischte Azofarbstoffe erzeugen. Durch die Herstellung solcher Mischfarbstoffe ist die Zahl der hierher gehörenden Körper eine so ausserordentlich grosse geworden, dass wir uns auch hier auf die allerwichtigsten beschränken müssen.

Die Amidonaphtolsulfosäure G erzeugt, wenn sie in alkalischer Lösung mit Benzidin, Aethoxybenzidin oder Dianisidin gekuppelt wird, schwarze Farbstoffe (Diaminschwarz). Dieselben können durch Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen verwandelt werden. Nimmt man die Diazotirung auf der Faser vor und bringt diese darauf in das alkalische Bad eines geeigneten Phenols oder Amins, so bilden sich wieder neue Farbstoffe und es lassen sich, je nach der Wahl des Entwicklers, die allermannigfaltigsten Nuancen erzeugen. Bei der Bildung von Diaminschwarz tritt die Azogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl. Ganz andre Körper entstehen, wenn die Amido-Naphtolsulfosäure in saurer Lösung

gekuppelt wird. Es werden hier violette Farbstoffe (Diaminviolett) erhalten, welche offenbar die Azogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten, und einer weiteren Diazotirung nicht fähig sind.

Salicylsäure erzeugt mit einfachen Tetrazokörpern durchweg gelbe Nuancen, wenn sie zu je 2 Molekülen combinirt ist. Die Salicylsäurefarbstoffe sind hier sowohl direkte Baumwoll- als auch Beizenfarbstoffe. Phenol erzeugt meistens gelbe, die Naphtolsulfosäuren (namentlich $\alpha\,\alpha$ [1 : 4]) blaue Farbstoffe. Phenole werden häufig nach dem Kuppeln ätherificirt und dadurch alkalibeständige Nuancen erhalten. Auch Sulfanilsäure und m Amidobenzolsulfosäure lassen sich mit Benzidin und seinen Analogen combiniren.

Unter den Diaminbasen, welche, ähnlich wie Benzidin und Tolidin, directe Baumwollfarbstoffe erzeugen, sind zu erwähnen:

Diamidostilben $H_2\overset{4}{N}C_6H_4 - \overset{1}{C}H = \overset{1}{C}H - C_6H_4\overset{4}{N}H_2$

Diamidostilbendisulfosäure (symmetrisch SO_3H in 3)

Aethoxybenzidin $H_2\overset{4}{N}C_6H_4 - \overset{1}{C}_6H_3(O\,C_2H_5)\overset{4}{N}H_2$

Dianisidin (Dimethoxybenzidin) $H_2\overset{4}{N}(\overset{2}{C}H_3O)C_6H_3 - \overset{1}{C}_6H_3(\overset{2}{C}H_3O) - \overset{4}{N}H_2$

Diamidoazooxybenzol und seine Homologe $H_2\overset{3}{N}C_6H_4 - \overset{1}{N}(O) - N - C_6H_4\overset{3}{N}H_2$

Paraphenylendiamin $H_2\overset{1}{N} - C_6H_4 - \overset{4}{N}H_2$

Diamidocarbazol $H_2\overset{4}{N} - C_6H_3(\overset{2}{N}H) - \overset{1}{C}_6H_3\overset{4}{N}H_2$

Naphtylendiamin (1 : 5)

Diamidodiphenylharnstoff $H_2N\,C_6H_4 - NH - CO - NH - C_6H_4NH_2$

Benzidinsulfondisulfosäure $HSO_3H_2NC_6H_2 - C_6H_2NH_2SO_3H$ (SO_2 bridge)

Bei den Analogen des Benzidins scheint die Besetzung der Metastellen zu den Amidogruppen (Ortho zur Bindung) die Bildung direkter Baumwollfarbstoffe zu verhindern.

Nachstehend geben wir eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten im Handel befindlichen direkten Baumwollfarbstoffe:

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit:
Congo	Benzidin	Naphthionsäure.
Congo Corinth . . .	desgl.	1 M. Naphthionsäure, 1 „ α Naphtol-α Sulfosäure.
Congo G	desgl.	1 M. Naphthionsäure, 1 „ m Amidobenzolsulfosäure.
Chrysamin G.	desgl.	Salicylsäure.
Congogelb	desgl.	1 M. Salicylsäure, 1 „ Phenol.
Benzopurpurin B. . .	Orthotolidin	β Naphtylamin-β Sulfosäure.
Diaminroth 3 B. . . .	desgl.	β Naphtylamin-F Sulfosäure.
Deltapurpurin 5 B. . .	desgl,	β Naphtylamin, β + F Sulfosäure (sogenannte δ Säure).
Chrysamin R.	desgl.	Salicylsäure.
Azoblau	desgl.	α Naphtol-α Monosulfosäure.
Benzazurin G. . . .	o Dianisidin	α Naphtol-α Monosulfosäure.
Heliotrop	desgl.	Methyl-β Naphtylamin-β Sulfosäure.
Azoviolett	desgl.	1 M. Naphthionsäure, 1 „ α Naphtol-α Sulfosäure.
Hessisch Purpur . . .	Diamidostilbendisulfosäure	Naphthionsäure, β Naphtylamin β oder F Säure, je nach der Marke.
Hessisch Violett . . .	desgl.	α Naphtol-α Sulfosäure.
Hessisch Gelb . . .	desgl.	Salicylsäure.
Brillantgelb	desgl.	Phenol.
Chrysophenin		Aethylirtes Brillantgelb.
Rouge de St. Denis . .	Diamidoazooxytoluol	α Naphtol-α Sulfosäure (1:4).
Diaminscharlach . . .	Benzidin	1 M. Phenol + 1 M. β Naphtoldisulfosäure G, später das Phenol äthylirt.
Benzoorange	desgl.	1 M. Naphthionsäure + 1 M. Salicylsäure.
Diaminschwarz R. . .	Aethoxybenzidin	Amidonaphtolsulfosäure G.
Diaminechtroth . . .	Benzidin	1 M. Amidonaphtolsulfosäure G + 1 M. Salicylsäure.
Sulfonazurin (Bayer & Co.)	Benzidinsulfondisulfosäure	Phenyl-β Naphtylamin.
Brillantcongo R . . .	Tolidin	1 M. Naphtylamindisulfosäure R. 1 M. β Naphtylamin-β Sulfosäure (2:6).

Handelsname	Diazotirte Base	Combinirt mit:
Diaminblau 3 R . . .	Aethoxybenzidin	αNaphtol-αSulfosäure (1 : 4).
Diaminreinblau . . .	Dianisidin	Amidonaphtolsulfosäure H.
Brillantazurin	desgl.	Dioxynaphtalin-αSulfosäure S.
Benzobraun B. . . .	Naphtionsäure	Bismarckbraun (Phenylenbraun).
Diamingrün	Benzidin	1 M. Amidonaphtolsulfos. H 1 „ Phenol. Dieses Produkt mit 1 Mol. mNitrodiazobenzolchlorid combinirt.

Die direkten Baumwollfarbstoffe zeigen, auf der Faser fixirt, die Eigenschaft einer Beize für basische Farbstoffe. Durch Darüberfärben der Letzteren lassen sie sich in beliebiger Weise nuanciren. Dieselben fixiren sich ferner in schwach alkalischem Bade auf der Wollfaser und ertheilen derselben ziemlich walkechte Färbungen. Auch im Kattundruck finden sie Verwendung meistens zum Grundiren und nachträglichem Aetzdruck.

Gelbe Farbstoffe, wie z. B. Chrysamin, dienen namentlich um der Baumwolle eine Crêmefarbe zu ertheilen, die dann häufig als Grund für Kattundruckmuster benutzt wird.

Zu den Azofarbstoffen im weiteren Sinne gehört auch das sogenannte Azoxystilben, welches in Form seiner Sulfosäure die Baumwolle direkt im sauren Bade anfärbt.

Erhitzt man die Paranitrotoluolorthosulfosäure mit Alkalilauge, so entsteht ein gelber Farbstoff, welcher bei der Reduktion in Diamidostilbensulfosäure übergeht. Ob dieser Körper wirklich Azoxystilben ist, oder ob hier eine Ringbildung zwischen Methanrest und Azogruppe stattfindet, muss mit Hinblick auf die starken Farbstoffeigenschaften zweifelhaft bleiben (*78*, *79*).

Der Körper hat unter dem Namen „Sonnengelb“ technische Verwendung gefunden.

Siehe auch O. Fischer und E. Hepp (*87*).

Azarin (*67*).

Unter diesem Namen ist die Natriumbisulfitverbindung eines aus Dichlordiazophenol mit βNaphtol erzeugten Azofarbstoffs in den Handel gekommen.

Dieser Azofarbstoff, an und für sich unlöslich, besitzt eine schön rothe Farbe und zeigt die Eigenschaft, sich mit Thonerde zu einem Lack zu verbinden.

Bei der Behandlung mit Natriumbisulfit wird er wie die meisten β Naphtol-Azofarbstoffe in eine eigenthümliche labile Sulfosäure verwandelt, welcher nur eine schwache Färbung zukommt. Druckt man diese Verbindung mit Thonerdeacetat auf, so wird bei nachfolgendem Dämpfen die Sulfosäure zerlegt, und der sich ausscheidende Farbstoff vereinigt sich mit der Thonerde zu einem festhaftenden Lack.

Das Azarin hat in der Kattundruckerei Verwendung gefunden; es erzeugt ein sehr schönes und waschechtes Roth, welches aber wegen seiner geringen Lichtbeständigkeit mit dem Alizarin nicht concurriren kann.

Ein anderes Azarin wird durch Combination des diazotirten Diamido-Oxysulfobenzids (Phenolsulfons) mit β Naphtol dargestellt. Es kam ebenfalls in Form der Bisulfitverbindung zur Verwendung. Die Eigenschaft der β Naphtolazofarbstoffe sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen wurde zuerst von Prudhomme beobachtet. Der erste derartige Farbstoff, die Bisulfitverbindung des β Naphtol-Orange kam unter dem Namen „Narceïn" in den Handel. Gegenwärtig haben alle diese Produkte kaum noch technische Bedeutung.

Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser.

Die Erzeugung der Azofarbstoffe auf der Faser, welche gegenwärtig in Baumwollfärberei und Kattundruck eine bedeutende Rolle spielt, wird hauptsächlich nach zwei, principiell verschiedenen Methoden ausgeführt. Die erste beruht auf der Verwendung einiger direkt ziehender Baumwollfarbstoffe, welche freie Amidogruppen enthalten. Dieselben werden aufgefärbt, durch ein salpetrige Säure enthaltendes saures Bad auf der Faser diazotirt und alsdann durch Einbringen in die Lösung eines Phenols oder Amins (α und β Naphtol, Naphtylamin etc.) ein neuer Farbstoff erzeugt. Wir haben bereits bei Gelegenheit des Diaminschwarz (Seite 71) ein solches Verfahren behandelt. In ganz ähnlicher Weise benutzt man die Primulinsulfosäure (siehe „Thiazolfarbstoffe") zur Erzeugung sehr mannigfaltiger Färbungen. Diese Sulfosäure fixirt sich im alkalischen Bade mit schwach gelber Farbe auf Baumwolle. Durch Einbringen in eine saure Nitritlösung wird der Farbstoff auf der Faser diazotirt

und dann in einem alkalischen Bade von Naphtol oder andern dazu geeigneten Entwicklern die gewünschte Nuance erzeugt. Die gebräuchlichen Entwickler sind die Naphtole, Naphtylamine, Amidonaphtoläther, Phenylendiamin, Amidodiphenylamin und Resorcin.

Ein anderes Verfahren beruht auf der Erzeugung eines unlöslichen Farbstoffes innerhalb der Faser. Ein solcher wird meistens mit Hilfe von β Naphtol erzeugt. Mit einer alkalischen Lösung des Letzteren wird die Faser zunächst imprägnirt und dann getrocknet. Dabei scheint das Naphtol mit der Baumwollfaser, ähnlich dem Tannin, eine lose Verbindung einzugehen. Durch Einbringen in die mit Natriumacetat oder Kreide neutralisirte Lösung eines Diazokörpers wird der Farbstoff entwickelt.

Selbstverständlich dürfen nur Diazokörper, welche unlösliche Farbstoffe bilden, also keine Sulfosäuren, angewendet werden. Es finden Verwendung:

Para- und Meta-Nitrodiazobenzol, die Diazonaphtaline und Diazoazobenzol, ferner Diazonitroanisole, Diazonapholäther, Benzidin, Tolidin und Diazodianisole.

Statt des Naphtols ist neuerdings auch die β Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° (2 : 3) angewandt worden, welche mit Dianisidin einen blauen Farbstoff erzeugt.

Die so erhaltenen Färbungen, welche in grosser Mannigfaltigkeit hergestellt werden, können in Bezug auf Seifen- und Lichtechtheit fast mit den Alizarinfarbstoffen concurriren. Bemerkenswerth ist, dass man bei der Erzeugung der Azofarbstoffe auf der Faser die Reihenfolge der Operation nicht umkehren darf. Imprägnirt man die Baumwolle mit der Diazoverbindung und behandelt alsdann mit alkalischer Naphtollösung, so wird eine haftende Färbung nicht erhalten.

Unlängst ist die von Schraube und Schmidt beobachtete Umlagerung der Diazoverbindungen in Nitrosamine (*89*) zur Erzeugung von Azofarbstoffen benutzt worden. p Nitrodiazobenzol geht durch Behandlung mit concentrirter Natronlauge in das krystallinische beständige Nitrophenylnitrosaminnatrium $NO_2C_6H_4 - NNa - NO$ über, welches beim Vermischen mit alkalischer β Naphtollösung zunächst keinen Farbstoff liefert. Druckt man dieses Gemisch auf Baumwolle, so entwickelt sich der Farbstoff beim warmen Verhängen auf der Faser. Das so erzeugte Roth (als Nitrosaminroth bezeichnet) ist mit dem aus p Nitrodiazobenzol und β Naphtol dargestellten identisch.

III. Hydrazonfarbstoffe.

Das Phenylhydrazin reagirt auf die meisten Körper, welche die Gruppe CO enthalten, in der Weise, dass das Sauerstoffatom mit zwei an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgeschieden wird und dafür der Rest des Phenylhydrazins eintritt.

Offenbar sind es hier die zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe, welche austreten, und die Hydrazone enthalten deshalb den Rest $C=N-NHC_6H_5$.

Die Thatsache, dass die Hydrazone einiger aromatischen Chinone mit den aus Phenolen und Diazoverbindungen entstehenden Oxyazoverbindungen identisch sind, lässt auf nahe Beziehungen zwischen Azokörpern und Hydrazonen schliessen.

So ist z. B. das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf α Naphtochinon mit dem aus α Naphtol und Diazobenzol erhaltenen Benzolazo- α Naphtol identisch, während demselben nach ersterer Bildung die Formel:

$$C_6H_5-\overset{H}{N}-N=C_{10}H_6=O,$$

nach Letzterer die Formel:

$$C_6H_5-N=N-C_{10}H_6OH$$

zukommen sollte.

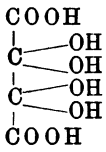
Wenn wir demnach die Hydrazone aromatischer Chinone als Azokörper behandeln und nach den Bildungsweisen derselben darstellen können, so setzt uns wieder die Reaktion des Phenylhydrazins in den Stand zu den Hydrazonen fetter Ketone zu gelangen, welche durch die Azoreaktion nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Auch diese zeigen mit den Azokörpern viel Verwandtschaft. Sie werden wie diese durch Reduktion in Amidokörper gespalten und zeigen die den einfachsten Repräsentanten dieser Klasse eigne gelbe Farbe.

In der Färberei haben nur die Einwirkungsprodukte von aromatischen Hydrazinen auf Dioxyweinsäure, die Tartrazine, Verwendung gefunden.

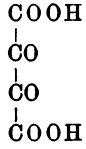
Tartrazin (*88*).

Dieser Farbstoff wird durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt.

Diese Säure, welcher im wasserhaltigen Zustande die Formel:



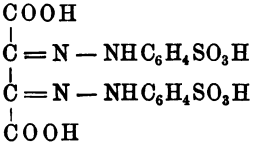
zukommt, muss als Hydrat der Ketonsäure:



aufgefasst werden. Als solche reagirt sie auf Hydrazine, und zwar ist sie im Stande zwei Moleküle derselben aufzunehmen.

Das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. Phenylhydrazin besitzt eine schöne gelbe Färbung, ist jedoch seiner Schwerlöslichkeit wegen als Farbstoff unbrauchbar. Durch Einführung von Sulfogruppen entsteht jedoch ein werthvoller gelber Farbstoff.

Für die Darstellung der unter dem Namen „Tartrazin“ zur Verwendung kommenden Sulfosäure lässt man 2 Moleküle Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure bereitet) auf 1 Mol. dioxyweinsaures Natron in salzsaurer Lösung einwirken. Dem Tartrazin kommt wohl ohne Zweifel die Constitution:



zu.

Das Tartrazin bildet in Form des Natriumsalzes ein schön orangegelbes krystallinisches Pulver.

Auf der thierischen Faser erzeugt es im sauren Bade ein schönes Goldgelb, welches namentlich wegen seiner grossen Lichtbeständigkeit und Walkechtheit geschätzt wird. Es findet hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung.

Das Tartrazin färbt auch metallische Beizen (namentlich Chrombeize) an. Diese Eigenschaft kommt noch mehr bei einem aus Hydrazinbenzoësäure dargestellten Produkt zur Geltung. Auch nitrirte Tartrazine finden als Beizenfarbstoffe Verwendung.

Auch aus Benzil, sowie aus Phenanthren- und Retenchinon und Phenylhydrazinsulfosäure sind Farbstoffe dargestellt worden, dieselben haben sich jedoch technisch als werthlos erwiesen.

IV. Oxychinone und Chinonoxime.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, zählen die Chinone, gleichviel ob die Chinongruppe in denselben die Ortho- oder die Parastellung einnimmt, zu den vorzüglichsten Chromogenen, welche durch Eintritt auxochromer Gruppen leicht in wirkliche Farbstoffe übergeführt werden. Da die Chinongruppe zu den säurebildenden Chromophoren gehört und einer eintretenden Hydroxylgruppe stark saure Eigenschaften verleiht, so tritt der Farbstoffcharakter namentlich bei den Oxychinonen stark zu Tage.

Sämmtliche Oxychinone sind gefärbt, bilden noch stärker gefärbte Salze und fixiren sich meist direkt auf der thierischen Faser, aber die so erhaltenen Färbungen sind schwach und für die Färbereipraxis ohne Bedeutung.

Die wahre Farbstoffnatur kommt erst in den Verbindungen einer Anzahl dieser Körper mit gewissen Metalloxyden zum Vorschein, mit andern Worten, die Oxychinone gehören zu den Beizenfarbstoffen und zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, schön gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden.

Es hat sich die interessante Thatsache herausgestellt, dass nur solchen Oxychinonen diese Eigenschaft zukommt, welche mindestens ein Hydroxyl in benachbarter Stellung zum Chinonsauerstoff enthalten, dass im Allgemeinen aber die Gegenwart zweier, gleichzeitig zu einander in Orthostellung befindlicher Hydroxyle nöthig ist (*32, 33*).

Alle übrigen Oxychinone bilden zwar gefärbte und häufig unlösliche Metallsalze, doch geht Letzteren die Eigenschaft, auf der Faser zu haften, völlig ab.

Alle Oxychinone der Benzolreihe enthalten mindestens ein Hydroxyl neben dem Chinonsauerstoff, und allen kommt, so weit sie untersucht sind, in stärkerem oder geringerem Maasse die Eigenschaft des Beizenfärbens zu. Das Tetroxychinon, die Rhodizonsäure

(Dioxydichinoyl) und die Nitranilsäure (Dinitrodioxychinon) zeigen diese Eigenschaft in hohem Maasse, während sie bei dem Dioxychinon, sowie bei der Chlor- und Bromanilsäure nur schwach hervortritt.

Das Färbevermögen dieser Körper ist jedoch nur ein geringes und erst in der Naphtalinreihe finden wir in dem Naphtazarin, einem Dioxychinon unbekannter Constitution, einen Beizenfarbstoff von genügender Intensität und Beständigkeit. In ihrem Verhalten den Oxychinonen nahestehend sind die Chinonoxime. Hier zeigen nur die von den Orthochinonen sich ableitenden Körper dieser Klasse die Eigenschaft des Beizenfärbens.

Wird in einem Orthochinon das eine oder beide Chinonsauerstoffatome durch die Isonitrosogruppe NOH vertreten, so entstehen die Mono- oder Dioxime.

Beide zeigen die Eigenschaft, sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Eisen- oder Kobaltoxyd zu fixiren. Am meisten ist dieselbe jedoch bei den Monoximen ausgeprägt, und die Letzteren haben deshalb seit einiger Zeit in der Färberei Verwendung gefunden.

Naphtazarin (Dioxynaphtochinon) (*44*).

$C_{10}H_4O_2(OH)_2$.

Dieser Körper wurde im Jahre 1861 von Roussin dargestellt, und zuerst für Alizarin gehalten. Das Naphtazarin entsteht durch Erhitzen des α Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Zinkstücken in die erhitzte Lösung.

Es bildet sich auch beim blossen Erhitzen des Dinitronaphtalins mit concentrirter Schwefelsäure. Zu seiner technischen Darstellung erhitzt man diesen Körper mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure (Schwefelsesquioxyd); eine Methode die, obwohl schon seit langer Zeit ausgeübt, kürzlich durch eine Patentanmeldung bekannt geworden ist.

Das Naphtazarin bildet im sublimirten Zustande braune, cantharidenglänzende Nadeln, welche sich wenig in Wasser, leicht mit rother Farbe in Alkohol und Eisessig lösen. In Alkalien löst es sich mit blauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Mit Natriumbisulfit geht es eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. Das Naphtazarin gehört zu den vorzüglichen Beizen-

farbstoffen. Es fixirt sich auf Thonerde mit violetter, auf Chromoxyd mit violettschwarzer Farbe und erzeugt in genügender Stärke auf gechromter Wolle gefärbt, ein tiefes Schwarz.

Das Naphtazarin findet hauptsächlich in Form seiner Bisulfitverbindung Verwendung und wird unter dem Namen „Alizarinschwarz", sowohl in der Wollfärberei, als im Zeugdruck benutzt.

Ein anderes Dioxynaphtochinon von beizenfärbenden Eigenschaften, das „Isonaphtazarin" erhielt Bamberger durch Behandeln von β Naphtochinon mit unterchloriger Säure (*43*).

Anthrachinonfarbstoffe.

Während das Anthrachinon selbst nur schwach gelblich gefärbt ist, besitzen alle Hydroxylderivate desselben eine mehr oder weniger ausgesprochene orangegelbe bis rothe Färbung. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind meist roth oder violett gefärbt. Obwohl einige derselben an und für sich Verwandtschaft zur thierischen Faser zeigen und sich nach Art der Säurefarbstoffe darauf fixiren, besitzt diese Färbung doch keinen praktischen Werth.

Die Verwendbarkeit der Anthrachinonfarbstoffe beruht einzig und allein auf der Eigenschaft, sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, auf der Faser haftenden Lacken zu vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle erheblich variirt.

Man kann demnach die Metallverbindungen dieser Körper als ebensoviele verschiedene Farbstoffe betrachten. Wir bezeichnen alle Farbstoffe dieser Kategorie als Beizenfarbstoffe.

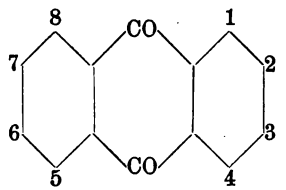
Von den zahlreichen hydroxylirten Anthrachinonen zeigen nur diejenigen diese Eigenschaft, welche zwei Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 2 zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons enthalten. Mit anderen Worten: das Alizarin und seine Derivate. Da die übrigen Anthrachinonderivate sehr zahlreich sind, müssen wir uns hier auf die technisch wichtigen Körper beschränken.

Die Anthrachinonfarbstoffe gehören zu den wichtigsten Produkten der Farbenindustrie. Während sich ihre Verwendung vor kurzem noch auf den Kattundruck und die Baumwollfärberei beschränkte, consumirt zur Zeit wohl die Echtwollfärberei die grössere Menge dieser Farbstoffe. Die damit erhaltenen Färbungen über-

treffen, speciell bei Anwendung von Chrombeize, alles Andere, namentlich die früher angewandten natürlichen Farbstoffe, an Walk- und Lichtechtheit.

Zur Bezeichnung der Stellungsisomerie im Anthracen sind verschiedene Wege eingeschlagen. Man benutzt häufig die beim Naphtalin früher übliche Bezeichnung α und β für die Wasserstoffatome der beiden äusseren Benzolkerne, während die des mittleren mit γ bezeichnet werden.

Ferner ist es üblich, die Stellung der mittleren Kohlenstoffatome in jedem Seitenring mit den Ziffern 1 und 2 zu bezeichnen und dann von links nach rechts weiter zu zählen. Da wir es hier nur mit dem Anthrachinon und seinen Derivaten zu thun haben, so scheint es einfacher, die mittleren Kohlenstoffatome ganz unberücksichtigt zu lassen und von diesen ab die in Frage kommenden Stellen wie beim Naphtalin mit den Ziffern 1—8 zu bezeichnen. Das nachstehende Schema wird dieses erläutern:



Bei den Anthracenderivaten wären die mittleren Kohlenstoffatome als 9 und 10 zu bezeichnen.

Alizarin.

$C_{14}H_8O_4$ (*2, 3*).

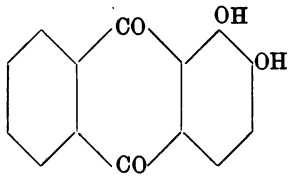
Das Alizarin ist einer der wenigen in der Natur vorkommenden Farbstoffe, welche auf synthetischem Wege dargestellt wurden, und vielleicht der einzige, dessen künstliche Darstellung praktische Verwendung findet. Es findet sich, meist nicht frei, sondern in Form eines Glucosids, der Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14}$ (*1, 2*), im Krapp (der Wurzel von Rubia tinctorum), sowie in einigen anderen Pflanzen.

Die Ruberythrinsäure spaltet sich beim Kochen mit Säuren, sowie durch Gährung, in Glucose und Alizarin:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Das Alizarin bildet im krystallisirten Zustande rothbraune Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind, sich spärlich in Alkohol, leichter in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin lösen. Es schmilzt bei 289—290° und sublimirt bei höherer Temperatur in schön rothen langen Nadeln. In Alkalilauge ist es mit violetter Farbe löslich. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung meist die schwerlöslichen sauren Salze. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Mit Thonerde, Chrom, Barium, Calcium, Eisen, sowie mit den meisten Erd- und Schwermetallen bildet das Alizarin sehr charakteristisch gefärbte unlösliche Lacke. Der rothe Thonerdelack, der schwärzlich violette Eisenlack, sowie der braunviolette Chromlack sind allein für die Färberei von Wichtigkeit.

Das Alizarin enthält die beiden Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung zu einer Carbonylgruppe des Anthrachinons, seine Constitution entspricht demnach der nachstehenden Formel (*4*):



Die Hydroxylwasserstoffe des Alizarins lassen sich durch Alkohol und Säureradicale vertreten. Man erhält die Alkylderivate am einfachsten durch Erhitzen des Alizarins mit den betreffenden Jodiden bei Gegenwart von Alkalihydrat. Es sind auf diesem Wege sowohl Mono- als Biderivate dargestellt worden (*5*, *6*).

Essigsäureanhydrid bildet ein bei 160° schmelzendes Diacetylderivat (*7*). Bei Einwirkung von Chlor entsteht Monochloralizarin, bei Einwirkung von Antimonpentachlorid Dichlor- (*8*) und schliesslich Tetrachloralizarin. Auch die entsprechenden Bromderivate sind dargestellt worden (*8*, *9*, *10*).

Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr entstehen zwei isomere Alizarinamide (Oxyamidoanthrachinone $C_{14}H_6O_2.OH.NH_2$). In vorwiegender Menge bildet sich die Metaamidoverbindung neben kleinen Mengen des Orthokörpers.

Künstlich ist es durch Schmelzen des Bibromanthrachinons, des Nitroanthrachinons und der Anthrachinonsulfosäure mit Kali oder

Natron (*3*), ausserdem noch durch Condensation von Phtalsäure mit Brenzcatechin (*4*), sowie durch Reduktion der Rufigallussäure (*13*) dargestellt worden. Nur die Darstellung aus dem Anthrachinon hat technische Verwendung gefunden und hat im Laufe der letzten Decennien die Anwendung des Krapps in der Färberei fast verschwinden gemacht.

Die künstliche Darstellung des Alizarins wurde zuerst im Jahre 1869 von Gräbe und Liebermann ausgeführt.

Nachdem diese Chemiker schon früher die Bildung von Anthracen aus dem natürlichen Alizarin beim Glühen desselben mit Zinkstaub beobachtet, und dadurch diesen Körper als Derivat des Anthracens erkannt hatten, bemühten sie sich, umgekehrt das Alizarin aus dem Anthracen darzustellen. Sie erreichten dieses Ziel durch Schmelzen des Bibromanthrachinons mit Kali.

Noch in demselben Jahre entdeckten Gräbe und Liebermann im Verein mit Caro (*14*) die Bildung des Alizarins beim Verschmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Kali. Dieses Verfahren der Alizarindarstellung, welches im Princip das noch heute gebräuchliche ist, wurde fast gleichzeitig von H. Perkin (*15*) entdeckt.

Andere für die Darstellung des Körpers vorgeschlagene Methoden, z. B. Schmelzen von Bichloranthrachinon oder Nitroanthrachinon (*16*) mit Kali, haben keine praktische Bedeutung erlangt.

Lange Zeit war man der Ansicht, dass es die Anthrachinondisulfosäure sei, welche beim Verschmelzen in Alizarin übergehe. Diese Ansicht beruhte auf einem Irrthum, denn allein die Monosulfosäure (wohl hauptsächlich die βSäure) bildet Alizarin, während die Disulfosäuren Isopurpurin und Flavopurpurin liefern. Es soll diese Thatsache bereits im Jahre 1871 einzelnen Technikern bekannt gewesen sein, doch gelangte sie erst im Jahre 1876 durch Perkin (*17*) an die Oeffentlichkeit.

Der Alizarinbildungsprocess aus der Anthrachinonsulfosäure scheint kein einheitlicher zu sein. Einerseits bildet sich zunächst Oxyanthrachinon, welches sich in der alkalischen Schmelze mit grosser Leichtigkeit zu Alizarin oxydirt. Andererseits wird aber auch Oxyanthrachinonsulfosäure gebildet, welche ihre Sulfogruppe gegen Hydroxyl austauscht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese verschiedenen Processe durch die Gegenwart der beiden isomeren Anthrachinonsulfosäuren veranlasst werden.

Für die Gewinnung des Alizarins im Grossen wird zunächst

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG., U. C

ein möglichst reines Anthrachinon hergestellt. Zur Darstellung desselben oxydirt man allgemein das Anthracen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Man wendet meist 50procentiges Anthracen an, welches durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in ein zartes Pulver übergeführt wurde.

Die Oxydation geschieht in verbleiten Holzgefässen, in welchen das Gemisch durch direkten Dampf erhitzt werden kann. Wurde möglichst reines Anthracen und ein nicht zu concentrirtes Oxydationsgemisch angewandt, so scheidet sich das Anthrachinon in Form eines zarten grauen Pulvers aus, welches durch Waschen von den anhängenden Salzen befreit wird. Man löst das getrocknete Rohanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, und erhält dasselbe durch Fällen mit Wasser im reineren Zustande. Durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf wird es weiter gereinigt.

Um es in die Monosulfosäure zu verwandeln, muss es mit ziemlich starker rauchender Schwefelsäure (von 30 — 40 % Anhydridgehalt) bei möglichst niedriger Temperatur behandelt werden.

Es scheint hier hauptsächlich die βSäure zu entstehen, während die αSäure jedenfalls nur in kleinen Mengen gebildet wird.

Die Monosulfosäure lässt sich von den gleichzeitig gebildeten Disulfosäuren durch partielle Krystallisation der Natronsalze trennen. Beim theilweisen Sättigen des Säuregemisches mit Soda scheidet sich das monosulfosaure Natronsalz zuerst aus. Gegenwärtig ist das Verfahren der Sulfonirung derart ausgebildet, dass man vorwiegend Monosulfosäure neben wenig Disulfosäure zu erzeugen im Stande ist.

Wie bereits oben bemerkt, findet im Schmelzprocess einerseits eine Substitution der Sulfogruppe durch Hydroxyl, andererseits eine direkte Oxydation statt.

Diese Oxydation wurde bei den älteren Alizarinprocessen durch den Luftsauerstoff bewirkt und geschah, wenn der Zutritt desselben ungenügend war, stets auf Kosten eines Theils der Substanz. Man bemühte sich deshalb, der Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, und nahm den Schmelzprocess in möglichst flachen Gefässen vor.

Seit etwa fünfzehn Jahren ist dieses Verfahren verlassen. Man ersetzt jetzt die Wirkung der athmosphärischen Luft durch Hinzufügung eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) und nimmt die Schmelze in geschlossenen Druckgefässen vor. Das Schmelzen unter Druck hat ausserdem den Vortheil, dass man die Temperatur be-

liebig reguliren kann, selbst wenn die Schmelze stark wasserhaltig ist, während dieselbe in offenen Gefässen eine grössere Concentration besitzen müsste, um die nöthige Temperatur zu erreichen.

Man bringt in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Theil anthrachinonmonosulfosaures Natron mit ca. 3 Theilen Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chlorsaures Kali hinzu, und erhitzt mehrere Tage lang auf 180—200°.

Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst, und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus und bringt es in Form einer 10 bis 20 procentigen Paste in den Handel. Zur Beurtheilung des Werthes der Handelswaare bestimmt man den Trocken- und Aschengehalt und nimmt schliesslich eine Probefärbung damit vor.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxyanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direkt auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung.

Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Baumwollfärberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön rothen Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint.

Auf Wolle findet ebenfalls der Thonerdelack, aber auch der violettbraune Chromlack Verwendung.

Um Alizarin auf Baumwolle zu färben, wird diese mit den betreffenden Metalloxyden imprägnirt. Man suspendirt das Alizarin möglichst fein in Wasser und erhitzt das Bad mit dem hineingebrachten Stoff allmählich bis zum Sieden. Obwohl das Alizarin in Wasser nur spurenweise löslich ist, genügt diese Löslichkeit doch, um die Vereinigung desselben mit dem auf der Faser haftenden Metalloxyd zu vermitteln. Für die Probefärbung mit Alizarin findet man Kattunmuster im Handel, auf welche Streifen von Thonerde, Eisenoxyd, sowie einem Gemenge Beider, in verschiedener Intensität aufgedruckt sind. In einem Alizarinbad erhält man auf einem solchen Stoff gleichzeitig verschiedene Nuancen.

Für den Zeugdruck wird die Alizarinpaste mit Aluminium- oder Eisenacetat gemischt und aufgedruckt. Die Lackbildung geht alsdann erst bei dem nachfolgenden Dämpfen, welches die Acetate zersetzt, vor sich.

In der Alizarinfärberei werden eine grosse Anzahl von oft rein empirischen Handgriffen benutzt, namentlich in der Türkischrothfärberei. Man erhält z. B. lebhaft scharlachrothe Töne (Türkischroth) auf Thonerdebeize nur mit Hilfe von Oelbeizen. Diese wurden früher in Form eines sehr sauren Olivenöls (Tournantöl) angewendet. Heut zu Tage benutzt man ausschliesslich das unter dem Namen Türkischrothöl in den Handel kommende ricinusölsaure Ammoniak. Man erhält dieses Produkt durch Behandeln des Ricinusöls mit Schwefelsäure und Neutralisiren der ausgeschiedenen Oelsäure mit Ammoniak.

Vermuthlich geht die Thonerde Doppelverbindungen ein, welche einerseits Fettsäuren, andererseits Alizarin enthalten, und denen eine lebhafter rothe Farbe zukommt, als den reinen Alizarinlacken. Die Türkischrothfärberei ist ein sehr complicirter Process, bei welchem Kuhkothbäder und ähnliche Manipulationen von bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärter Wirkung zur Anwendung kommen.

Die Praxis hat gelehrt, dass der schön rothe Thonerdelack des Alizarins auf Baumwolle gar nicht zu Stande kommt, wenn kalkfreies Wasser zum Färben verwendet wird. Eine Untersuchung dieses Lackes zeigt auch stets einen erheblichen Kalkgehalt, sodass hier wohl stets die Existenz gemischter Lacke angenommen werden muss. Ebenso hat sich herausgestellt, dass statt des reinen Chromlackes vortheilhaft ein Chrom-Magnesiumlack benutzt werden kann. Wenigstens gilt dieses für die Baumwollfärberei.

Wolle wird für die Alizarinfärberei ebenfalls mit Thonerde gebeizt. Man erreicht dieses meist durch Ansieden in einem Bad von Alaun und Weinstein.

Die Chrombeize erzeugt man durch Kochen der Wolle mit Kaliumbichromat und Weinstein.

Die mit Alizarin erzeugten Färbungen zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie widerstehen sowohl der Seife, als der Behandlung mit Chlorkalk, und sind fast unempfindlich gegen das Licht.

Alizarinsulfosäure (Alizarin S.).

Alizarinsulfosäure bildet sich bei vorsichtiger Behandlung von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure. Dieselbe findet starke Verwendung in der Wollfärberei, hauptsächlich auf Aluminium-Weinsteinbeize und auf Chrom.

Andre Alizarinsulfosäuren entstehen durch partielles Verschmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Alkali.

Nitroalizarin (*18*, *19*).

$C_{14}H_7(NO_2)O_4$.

Hauptsächlich die βVerbindung (von der Stellung OH.OH.NO_2= 1 : 2 : 3) ist von technischer Bedeutung. Sie entsteht durch Behandlung des Alizarins (in Ligroin oder Nitrobenzol suspendirt) mit Untersalpetersäure oder Salpetersäure, sowie durch vorsichtiges Nitriren des Alizarins mit Salpetersäure in Eisessiglösung.

Das reine βNitroalizarin bildet orangegelbe, bei 244° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (*19*). Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung in gelben Blättchen. Löslich in Benzol und Eisessig. In Alkalilauge löst es sich mit purpurrother Farbe. Der violette Kalklack wird durch Kohlensäure nicht zerlegt (Unterschied vom Alizarin). Es bildet ein bei 218° schmelzendes Diacetat (*19*).

Die αVerbindung entsteht vorwiegend, wenn Alizarin in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt wird. Ausserdem erhält man sie beim Nitriren des Diacetylalizarins.

Das βNitroalizarin erzeugt auf Thonerdebeize Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Es findet unter dem Namen „Alizarinorange“ Verwendung in Färberei und Druckerei, und kommt als Paste in den Handel.

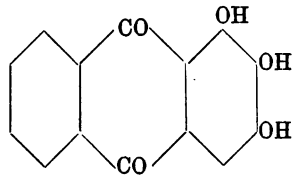
Hauptsächlich aber dient es zur Herstellung des Alizarinblaus (siehe unten).

Trioxyanthrachinone.

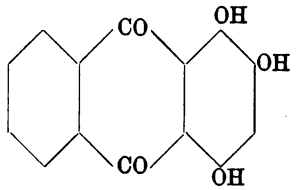
Von den isomeren Trioxyanthrachinonen besitzen nur diejenigen technische Wichtigkeit, welche Oxyderivate des Alizarins sind, mit hin zwei Hydroxyle in der Stellung 1 : 2 enthalten.

Die Zahl der diesen Bedingungen entsprechenden bekannten Körper ist vier.

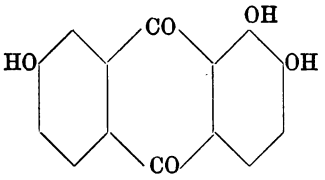
Wir geben nachstehend eine schematische Uebersicht ihrer Constitution.



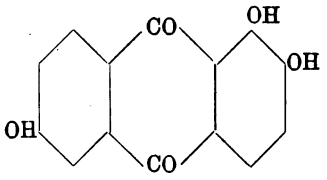
Anthragallol
1:2:3



Purpurin
1:2:4



Isopurpurin
1:2:7



Flavopurpurin.
1:2:6.

Von diesen Körpern werden die drei Letzten aus Anthrachinon dargestellt und sind dem Alizarin ähnlich; wir behandeln sie aus diesem Grunde zuerst.

A. Purpurin. Stellung 1:2:4.

Das Purpurin findet sich als Begleiter des Alizarins in der Krappwurzel (*20*), vermuthlich wie dieses in Form eines Glucosids. Künstlich ist es aus dem Alizarin durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein (*21*) oder Arsensäure, sowie durch Schmelzen einer Alizarinsulfosäure (der sogenannten Alizarinpurpursulfosäure) mit Kali (*11*) dargestellt worden.

Das Purpurin bildet lange orangegelbe Nadeln, welche $1\,H_2O$ enthalten. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, ebenso in Aether, Eisessig und Benzol. Auch in Wasser ist es viel löslicher als Alizarin. Bei 100° verliert es das Wasser und sublimirt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Schmelzpunkt 253°.

Die alkalische Lösung des Purpurins ist rothviolett und wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Die Gegenwart gewisser Metalloxyde hat einen charakteristischen Einfluss auf das Absorptionsspectrum der Purpurinlösungen, und dieses kann deshalb zum Nachweis von Thonerde und Magnesia benutzt werden (*22*, *23*). Das

Purpurin löst sich in siedender Alaunlösung zu einer gelbroth fluorescirenden Flüssigkeit und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ab. Da das Alizarin in Alaunlösung fast unlöslich ist, benutzt man dieses Verhalten zur Trennung beider Körper. Obwohl eine Lösung von Purpurin in wässerigen Alkalien am Licht rasch gebleicht wird, ist der Purpurinthonerdelack doch vollkommen lichtbeständig.

Das Purpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth, welches viel gelbstichiger ist als das mit Alizarin erhaltene, da es aber viel höher im Preise steht, als das Isopurpurin, findet es nur beschränkte technische Verwendung.

B. Isopurpurin (Anthrapurpurin) (*24*, *25*, *26*) Stellung 1 : 2 : 7.

Das Isopurpurin entsteht durch Verschmelzen der β Anthrachinondisulfosäure, wobei vermuthlich die dem Alizarin isomere Isoanthraflavinsäure als Durchgangsprodukt auftritt (*26*).

Es bildet orangefarbene, in heissem Alkohol leichtlösliche, in Benzol unlösliche Nadeln, welche oberhalb 330° schmelzen (*25*).

Bei der Oxydation liefert es keine Phtalsäure, hat also eine Hydroxylgruppe im andern Benzolkern stehen.

Das Isopurpurin bildet den Hauptbestandtheil des unter der Bezeichnung „Alizarin für Roth“ in den Handel kommenden Produktes. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth. Der Eisenlack ist grauviolett und von geringem Werth.

C. Flavopurpurin (*26*, *27*). Stellung 1 : 2 : 6.

Entsteht durch Schmelzen der α Anthrachinondisulfosäure mit Natronhydrat und Kaliumchlorat. Bei diesem Process tritt die dem Alizarin isomere Anthraflavinsäure als Zwischenprodukt auf.

Das Flavopurpurin bildet goldgelbe, oberhalb 330° schmelzende, in Alkohol leichtlösliche Nadeln.

Natronlauge löst es mit purpurrother, Ammoniak und Soda mit gelbrother Farbe.

Das Flavopurpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein noch gelbstichigeres Roth als das Isopurpurin.

Es findet hauptsächlich in der Druckerei Verwendung, während sich die Anwendung des Isopurpurins mehr auf die Färberei erstreckt.

MIM KAPH MIN LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure kommen, namentlich bei schlecht geleiteten Schmelzen, zuweilen als Begleiter der Vorigen in den käuflichen Produkten vor, sind jedoch für die Farbenindustrie gänzlich werthlos.

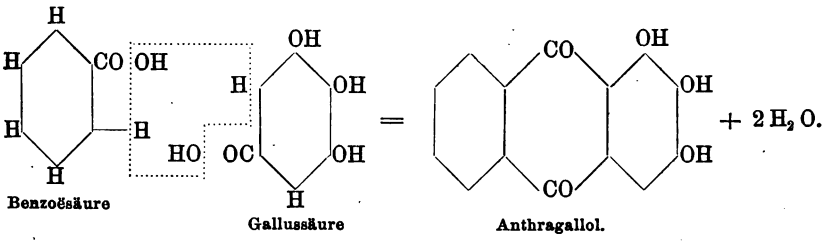
Isopurpurin und Flavopurpurin sind Hydroxylderivate des Alizarins, welche das dritte Hydroxyl im zweiten Benzolkern enthalten.

D. Anthragallol. Stellung 1 : 2 : 3.

Dieses Trioxyanthrachinon, welches nicht aus dem Anthracen, sondern durch Condensation der Gallussäure mit Benzoësäure dargestellt wird, enthält die drei Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung (1 : 2 : 3).

Man erhält das Anthragallol durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Reaktion entspricht dem Schema:

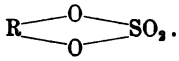


Das Anthragallol besitzt eine braune Farbe und erzeugt auf Thonerde und Chromoxyd braune Nuancen. Ein Gemisch desselben mit mehr oder weniger Rufigallussäure kommt unter dem Namen „Alizarinbraun“ zur technischen Verwendung.

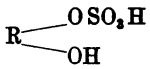
Tetraoxyanthrachinone.

Erhitzt man Oxyanthrachinone mit concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper ein, und zwar werden mit Vorliebe die beiden Parawasserstoffe des nicht substituirten Kerns ersetzt. Diese Reaktion wurde von R. Bohn (*40*) zuerst am Alizarinblau (s. unten) beobachtet und später von C. Gräbe (*40*), E. Schmidt und L. Gattermann (*41, 42*) näher untersucht. Hierbei treten offenbar zunächst zwei Sulfogruppen in

die entsprechenden Stellen ein, die entstandene Disulfosäure spaltet schweflige Säure ab und condensirt sich zu dem Schwefelsäureäther

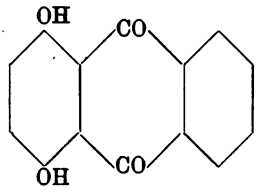


Diese Substanz wird durch Alkalilauge in den sauren Schwefelsäureäther



durch Erhitzen mit Säuren unter Abspaltung von Schwefelsäure in das Dihydroxylderivat übergeführt.

Diese Reaktion scheint eine ganz allgemeine zu sein. Alle auf diesem Wege entstandenen Körper sind vermöge der Stellung der neu hinzugetretenen Hydroxyle Derivate des Chinizarins:



Alizarinbordeaux.

Tetraoxyanthrachinon 1:2:5:8. Chinalizarin.

Entsteht durch Erhitzen von Alizarin mit starker rauchender Schwefelsäure. Rothe Nadeln löslich in Nitrobenzol. Das Aethylderivat schmilzt bei 200°.

Auf Thonerdebeize erzeugt der Körper ein sehr schönes Bordeauxroth, auf Chrombeize ein blaues Violett. Isomere Substanzen entstehen aus Chinizarin.

Anthrachryson.

Tetraoxyanthrachinon 1:3:5:7.

Entsteht durch Erhitzen der symmetrischen Dioxybenzoësäure (1:3:5) mit concentrirter Schwefelsäure in analoger Weise wie das Anthragallol.

Das Anthrachryson enthält nicht die Alizarinstellung und ist demnach als Farbstoff nicht brauchbar. Durch Sulfoniren, Nitriren und Reduciren erhält man jedoch daraus einen Körper (Amidoanthrachrysonsulfosäure?), welcher Wolle ohne Beize gelb färbt. Beim Ansieden mit Fluorchrom und andern Chromsalzen geht diese Farbe in ein schönes Blau über.

Alizarin-Cyanin.

Pentaoxyanthrachinon 1 : 2 : 4 : 5 : 8.

Dieser Körper steht in demselben Verhältniss zum Purpurin, wie das Bordeaux zum Alizarin. Es entsteht daher durch Oxydation von Bordeaux mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung. Auf Chrombeize erzeugt es ein rothstichiges Blau.

Hexaoxyanthrachinone.

Rufigallussäure 1 : 2 : 3 : 5 : 6 : 7 (*45*).

Entsteht durch Erhitzen von Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure. Es treten bei diesem Process, ähnlich wie bei der Bildung von Anthrachryson und Anthragallol zwei Moleküle dieser Säure zusammen.

Die Rufigallussäure sublimirt in gelbrothen Nadeln, sie löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Chromgebeizte Stoffe färbt dieselbe braun. Sie kommt, gemischt mit Anthragallol (siehe oben) in dem unter dem Namen „Anthracenbraun“ verwandten Farbmaterial vor.

Anthracenblau 1 : 3 : 4 : 5 : 7 : 8 oder 1 : 2 : 4 : 5 : 6 : 8 (*46*).

Kann als Dipurpurin aufgefasst werden. Dieser Körper entsteht durch Erhitzen von Di- o. Nitroanthrachinon (1 : 5) mit rauchender Schwefelsäure. Dabei entsteht zunächst ein in Wasser löslicher Schwefelsäureäther, welcher durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure verseift wird, und in Hexaoxyanthrachinon und Schwefelsäure zerfällt. Das Hexaoxyanthrachinon erzeugt auf Chrombeize ein sehr schönes und echtes Blau.

Durch weniger energische Behandlung von Dinitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure entstehen stickstoffhaltige Farbstoffe,

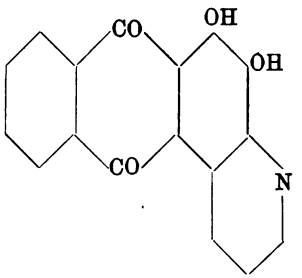
welche von Gräbe und Liebermann, Böttger und Petersen, Lipschütz u. A. (*48*) untersucht, aber in ihrer Constitution nicht erkannt wurden.

Ob ein von den Elberfelder Farbwerken (*47*) durch Erhitzen von Anthrachryson mit rauchender Schwefelsäure dargestelltes Hexaoxyanthrachinon mit obigem identisch ist, ist aus den Angaben nicht ersichtlich.

Alizarinblau (*28, 29, 30*).

Erhitzt man β Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure, so bildet sich ein eigenthümlicher blauer Farbstoff, welcher einerseits die den Alizarinfarbstoffen eigenthümliche Eigenschaft, Lacke zu bilden, andererseits aber den Charakter einer schwachen Base besitzt. Die Entdeckung des Alizarinblaus durch Prud'homme (*28*) und die von Gräbe (*29*) unternommene Feststellung seiner Constitution gaben die Veranlassung zu der von Skraup ausgeführten Synthese des Chinolins aus Glycerin, Nitrobenzol und Anilin.

Das Alizarinblau besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_4$ und steht in denselben Beziehungen zum Alizarin, wie das Chinolin zum Benzol. Es kommt ihm demnach die Constitutionsformel:



zu (*29*).

Im reinen Zustande (aus Benzol krystallisirt) bildet es bräunlich violette, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol schwer lösliche Nadeln. Es schmilzt bei 270° und sublimirt, orangegelbe Dämpfe bildend. In Alkalien löst es sich mit blauer Farbe, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung grün. Mit Säuren bildet es röthlich gefärbte, durch Wasser zerlegbare Salze.

Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet das Alizarinblau Anthrachinolin: $C_{17}H_{11}N$ (*29*).

Das Alizarinblau bildet namentlich mit Chromoxyd einen beständigen indigblauen Lack.

Gegenwärtig kommt es hauptsächlich in Form seiner Natriumbisulfitverbindung zur Verwendung. Letztere bildet den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen Alizarinblau S (*31*) in den Handel kommenden Produkts. Diese Verbindung ist farblos und zerfällt beim Erhitzen unter Abscheidung von Alizarinblau. Man druckt dieselbe mit Chromacetat auf, und erhält durch Dämpfen den Chromlack des Alizarinblaus, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Bisulfitverbindung des Alizarinblaus lässt sich aus ihren Lösungen durch Kochsalz krystallinisch abscheiden, und kommt in Form eines bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Pulvers in den Handel.

Für die technische Darstellung des Alizarinblaus dient wohl jetzt, statt des Nitroalizarins, meistens das Amidoalizarin, welches bei Gegenwart von Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird.

Wendet man statt der βVerbindung die αVerbindung an, so entsteht ein grüner Farbstoff, welcher unter dem Namen „Alizaringrün“ (Höchster Farbwerke) technische Verwendung gefunden hat. Derselbe wird hauptsächlich auf Nickelmagnesiumbeize fixirt.

Alizaringrün und Alizarinindigblau.

Wie R. Bohn (*49*, *50*, *51*) zuerst beobachtete, erleidet das Alizarinblau beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine Hydroxylirung, welche der Bildung des Tetraoxyanthrachinons aus Alizarin analog ist. Auch hier findet zunächst die Bildung von Sulfosäuren bezw. Schwefelsäureäthern statt, welche unter Austritt von Schwefelsäure zersetzt werden.

Es entstehen hier nach einander drei verschiedene Farbstoffe: Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigblau. Das erste dieser Produkte, Alizarinblaugrün, entsteht durch Einwirkung sehr starker rauchender Schwefelsäure (70% Anhydridgehalt) auf Alizarinblau. Dieser Körper hat sich als Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, also als die Monosulfosäure des hydroxylirten Alizarinblaus erwiesen. Bei seiner Bildung tritt ein leicht zersetzliches Zwischenprodukt auf.

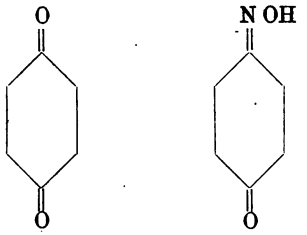
Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 120° geht das Blaugrün in das Alizaringrün über, welches eine isomere Sulfosäure neben Tetraoxyanthrachinolinchinon enthält.

Steigert man die Temperatur auf 200°, so entsteht das Alizarinindigblau, nach Gräbe und Philipps ein Gemenge von Tetra- und Pentaoxyanthrachinolinchinon mit der Sulfosäure des Ersteren. Alle diese Körper bilden, ähnlich dem Alizarinblau, lösliche Bisulfitverbindungen, auf Chrombeize erzeugen sie sehr echte, indigblaue bis grüne Färbungen.

Chinonoxime.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole entstehen Körper, welche man früher als Nitrosophenole bezeichnet hat.

Die Thatsache, dass diese Verbindungen sich auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinone erhalten lassen, vor allem aber ihr Uebergang in Dioxime bei weiterer Behandlung mit demselben Reagens, spricht dafür, dass sie viel eher als Oxime der Chinone, d. h. als Chinone aufgefasst werden müssen, in denen ein Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe $=N-OH$ vertreten ist.



Chinon. Chinonoxim (Nitrosophenol).

Die Chinonoxime sind, analog den Chinonen, meist gelb gefärbt, besitzen jedoch an sich nur ein geringes Färbevermögen. Diejenigen unter diesen Verbindungen, welche sich von Orthochinonen ableiten, zeigen aber, analog gewissen Oxychinonen, die Eigenschaft sich mit Metalloxyden (namentlich Eisen und Kobalt) zu stark gefärbten, auf der Faser haftenden Lacken zu verbinden.

Wir gehen hier nur auf die letztere Kategorie der Chinonoxime ein, von denen einige als Beizenfarbstoffe eine gewisse Bedeutung erlangt haben.

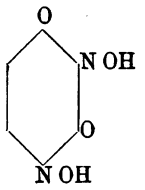
MIM KATH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim) (*32*).

$C_6H_2O_2(NOH)_2$.

Diese Verbindung entsteht durch Behandlung einer wässerigen Resorcinlösung mit salpetriger Säure (in Form von Natriumnitrit und Schwefelsäure). Das Dinitrosoresorcin krystallisirt aus Alkohol in Form von gelbbraunen Blättchen, welche bei 115° verpuffen. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

Dem Dinitrosoresorcin kommt vermuthlich die Constitutionsformel:



zu (*33*).

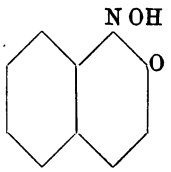
Das Dinitrosoresorcin bildet namentlich mit Eisenoxyd einen intensiv dunkelgrün gefärbten Lack, und färbt deshalb mit Eisenbeize präparirte Baumwolle an. Es findet seit einiger Zeit unter dem Namen „Echtgrün" Verwendung in der Baumwollfärberei.

Naphtochinonoxime (*34*).

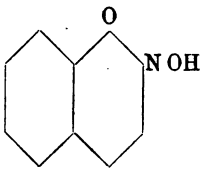
$C_{10}H_6 \cdot O \cdot NOH$.

Vom β Naphtochinon leiten sich zwei Oxime ab, welche beide zum Unterschied von dem Oxim des α Naphtochinons (α Nitroso-α Naphtol) die Eigenschaft des Beizenfärbens zeigen.

α Nitroso-β Naphtol:



entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β Naphtol, während sich aus α Naphtol unter gleichen Bedingungen das β Nitroso-α Naphtol:



neben der *aa* Verbindung bildet.

Beide Körper verbinden sich mit Eisenoxyd zu dunkelgrün gefärbten Lacken. Der Kobaltlack ist intensiv dunkelroth gefärbt.

Eine Verwendung in der Färberei haben die Nitrosonaphtole nur in beschränktem Maasse gefunden, häufiger aber kommt eine Sulfosäure der *aβ* Verbindung in Form ihrer Eisenverbindung unter dem Namen „Naphtolgrün" zur Verwendung (*38*, *39*).

Diese Sulfosäure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schäffer'sche *β* Naphtolmonosulfosäure. Die Eisenverbindung dieser Säure ist in Wasser löslich, fixirt sich jedoch nach Art der sauren Farbstoffe direkt auf der thierischen Faser.

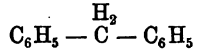
Das Naphtolgrün hat in der Wollfärberei Verwendung gefunden.

Nitrosodioxynaphtalin (*52*). Die aus dem Dioxynaphtalin der Stellung 1 : 7 entstehende Nitrosoverbindung erzeugt auf Eisenbeize braungrüne Färbungen und kommt unter dem Namen „Dioxin" als Beizenfarbstoff in den Handel. Das Dioxynaphtalin scheint nur ein Mononitrosoderivat zu bilden.

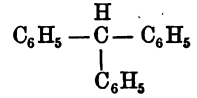
MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

V. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Das Diphenylmethan



und das Triphenylmethan



sind Muttersubstanzen einer Reihe von Farbstoffen, welche in der Praxis eine ausserordentliche Wichtigkeit erlangt haben. Von den bis jetzt wenig zahlreichen Diphenylmethanfarbstoffen gehören nicht alle derselben Klasse an. Wir finden hier vielmehr zwei verschiedene Kategorien vertreten. Während die Repräsentanten der einen, ähnlich wie die Triphenylmethanfarbstoffe, ein Chromophor enthalten, welches sich dem Typus der Parachinone anreihen lässt, wird der Farbstoffcharakter der anderen durch die Ketonimidgruppe $=C=NH$ bedingt. Diese Körper könnten somit füglich bei den Ketonfarbstoffen behandelt werden, wenn sie nicht zu den übrigen Di- und Triphenylmethanfarbstoffen in nahen genetischen Beziehungen ständen. Aus Zweckmässigkeitsgründen behandeln wir sie daher in dieser Abtheilung.

I. Diphenylmethanfarbstoffe.

Das Diphenylmethan selbst ist, obwohl von ihm einige wichtige Farbstoffe abstammen, niemals das Ausgangsmaterial für diese. Wie beim Triphenylmethan sind hier fast ausschliesslich die Amidoderivate von Wichtigkeit, und zwar kommen auch nur diejenigen in Betracht, welche Amidogruppen und Methankohlenstoff zu ein-

ander in der Parastellung enthalten. Als einfachster Körper der Art ist das Diamidodiphenylmethan

$$H_2\overset{4}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_2C_6H_4\overset{4}{N}H_2$$

von Wichtigkeit.

Das Diphenylmethan steht in naher Beziehung zum Benzophenon. Letzteres enthält statt der beiden Wasserstoffatome des Methanrestes ein Sauerstoffatom. Benzophenon wird durch Reduktion zunächst in Benzhydrol:

$$C_6H_5 - \underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{H}{C}}\overset{OH}{} - C_6H_5$$

und schliesslich in Diphenylmethan übergeführt. Aehnliche Umwandlungen erleiden die Derivate dieser Körper und wir müssen daher stets Derivate des Diphenylmethans, des Benzhydrols und Benzophenons gemeinschaftlich behandeln. Für die Darstellung dieser Körper sind nun in der letzten Zeit eine Reihe von sehr glatten Synthesen entdeckt worden.

Es sind namentlich zwei Reagentien, welche für diese zur Anwendung kommen: das Chlorkohlenoxyd (Phosgen) $COCl_2$ und der Formaldehyd COH_2.

Beide wirken auf tertiäre aromatische Amine derart ein, dass ihr Kohlenstoffatom in die Parastelle zum Stickstoffatom beider Reste eingreift und dieselben mit einander verkettet. Während aber Phosgen mit Dimethylanilin das Benzophenonderivat:

$$(\overset{4}{C}H_3)_2N - C_6H_4 - \overset{1}{C}O - C_6H_4\overset{4}{N}(CH_3)_2$$

bildet, entsteht mit Hilfe des Formaldehyds das Diphenylmethanderivat:

$$(CH_3)_2\overset{4}{N} - C_6H_4 - \overset{1}{C}H_2 - C_6H_4 - \overset{4}{N}(CH_3)_2\,.$$

Reagiren beide Körper auf primäre oder secundäre Amine, so greifen dieselben nicht in den Kern, sondern in die Amidogruppen ein, und während das Chlorkohlenoxyd subsituirte Harnstoffe bildet, entsteht mittels Formaldehyd ein Methylenderivat der betreffenden Base.

Lässt man jedoch einen derartigen Körper z. B. das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Anilin bei Gegenwart eines

Säureüberschusses auf ein zweites Molekül Anilin einwirken, so findet eine Umlagerung und Eingreifen in den Kern statt, und es wird pDiamidodiphenylmethan gebildet. (Vergl. Rosanilin, w. u.) Wir wollen hier zunächst die vom Benzophenon abgeleiteten Körper behandeln.

Tetramethyldiamidobenzophenon

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!\!CO.$$

Diese Base wurde bereits im Jahre 1876 von Michler (*2*) dargestellt und ist neuerdings auch das Ausgangsmaterial für wichtige Triphenylmethanfarbstoffe geworden.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd $COCl_2$, sowie von gechlortem Chlorameisensäureäther auf Dimethylanilin.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon ist nicht, oder doch nur sehr schwach gelblich gefärbt, es erzeugt aber auf tannirter Baumwolle eine blassgelbe Färbung.

Der Farbstoffcharakter, welcher hier durch die Ketongruppe bedingt ist, tritt mit grosser Deutlichkeit hervor, wenn der Sauerstoff dieser Gruppe durch Schwefel oder Imid (=NH) ersetzt ist.

Das analoge Thioketon entsteht in ähnlicher Weise durch Einwirkung des Kohlenstoffsulfochlorids $CSCl_2$ (Thiophosgen) auf Dimethylanilin, kann aber auch aus dem entsprechenden Sauerstoffketon durch Behandeln mit Schwefelphosphor sowie durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan gewonnen werden. Es ist Letzterem in seinen Reaktionen und seiner Wirkungsweise ähnlich (*3*). Es besitzt eine dunkelgelbe Farbe.

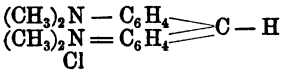
Durch Einwirkung von nascentem Wasserstoff geht das Tetramethyldiamidobenzophenon in das entsprechende Benzhydrol (*1*):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\\(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!\!C\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$$

über, das sich mit Säuren zu schön blau gefärbten Salzen verbindet, welche, wie die Farbstoffe der Rosanilinreihe, durch einen Säureüberschuss entfärbt werden.

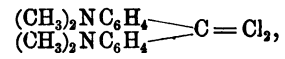
Es erzeugt auf Seide, sowie auf tannirter Baumwolle eine prachtvoll blaue Färbung, die aber schon durch schwache Alkalien oder Säuren vernichtet wird.

Es ist wahrscheinlich, dass der Körper in diesen gefärbten Salzen, ähnlich den Rosanilinfarbstoffen, als Anhydrid existirt, und dass dem Chlorhydrat z. B. die Constitution:

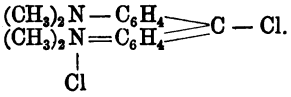


zukommt.

Das aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon mit Chlorphosphor entstehende Chlorid besitzt eine intensiv blaue Färbung und ist vermuthlich nicht das einfache Ketonchlorid:



sondern besitzt die Constitution:



Auramin $C_{17}H_{21}N_3$ (*1*, *4*, *5*, *7*).

Dieser gleichzeitig von A. Kern und H. Caro entdeckte Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamidobenzophenon, und wird am besten durch Zusammenschmelzen dieser Base mit Salmiak dargestellt.

Die Reaktion geht nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{20}N_2O + H_3N = C_{17}H_{21}N_3 + H_2O$$

vor sich.

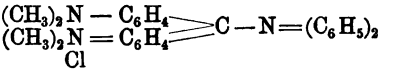
Statt des Benzophenonderivats kann auch das Dichlorid, sowie das Thioketon, angewendet werden. Neuerdings sind noch einige andere Verfahren zur Darstellung des Auramins in Anwendung gekommen.

1. Tetramethyldiamidodiphenylmethan wird mit Schwefel geschmolzen und gleichzeitig Ammoniak darüber geleitet. Vermuthlich entsteht dabei das Thioketon oder Benzhydrol als Zwischenprodukt.

2. Dimethyl-p-Amidobenzoësäurechlorid (das erste Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Dimethylanilin) reagirt auf Diphenylamin (oder andere secundäre Basen) unter Bildung eines substituirten Harnstoffs:

$$(CH_3)_2N - C_6H_4CO - N = (C_6H_5)_2.$$

Durch Phosphorchlorid wird dieser Körper in ein Chlorid übergeführt, welches sich mit Dimethylanilin zu einem, vermuthlich der Rosanilinreihe angehörigen Farbstoff



condensirt. Dieser Körper geht durch Einwirkung von Ammoniak, unter Abspaltung von Diphenylamin, in Auramin über.

Das Auramin kommt in Form seines Chlorhydrats: $C_{17}H_{21}N_3HCl$ in den Handel. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in schön goldgelben Blättchen.

Es wird schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter bei Gegenwart von freien Mineralsäuren in Tetramethyldiamidobenzophenon und Ammoniak gespalten.

Alkalien fällen aus dem Chlorhydrat die Base, welche aus Benzol in fast farblosen, sich jedoch allmählich gelb färbenden Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3HCl)_2PtCl_4$, orangerother Niederschlag.

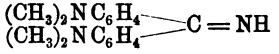
Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe schwerlösliche Blättchen.

Oxalat, $(C_{17}H_{21}N_3)_2C_2H_2O_4$, in Wasser schwerlösliche gelbe Nadeln.

Leukoauramin, (7) $C_{17}H_{23}N_3$, entsteht durch Reduktion des Auramins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Der Körper bildet farblose, bei 135° schmelzende Krystalle, die sich in Eisessig mit blauer Farbe lösen (siehe unten).

Phenylauramin und Tolylauramin entstehen durch Einwirkung von Anilin und Toluidin sowohl aus Auramin, als auch aus Tetramethyldiamidobenzophenon.

Das Auramin muss als Imid des Tetramethyldiamidobenzophenons angesehen werden, und ihm demgemäss die Constitutionsformel:

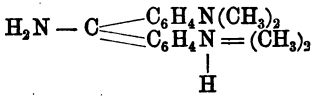


zuertheilt werden.

Dass hier nicht eine ähnliche ringförmige Bindung, wie sie in dem Tetramethyldiamidobenzhydrol angenommen wurde, vorliegt, beweist der Mangel der Base an Constitutionswasser.

Ferner spricht die Färbung dafür, welche beim Auramin, wie in den einfachst constituirten Farbstoffen gelb, bei den Benzhydrolen jedoch, analog den Triphenylmethanfarbstoffen, blau ist.

In dem blauen Salz, welches das Leukoauramin mit Essigsäure bildet, findet andrerseits vermuthlich wieder eine Ringschliessung statt, welche Gräbe durch die Formel:



ausdrückt.

Es liesse sich gegen diese Formel der Einwand erheben, dass fünfwerthig gebundene Stickstoffatome bis jetzt nur in Verbindung mit einem Säureradikal oder Hydroxyl bekannt sind.

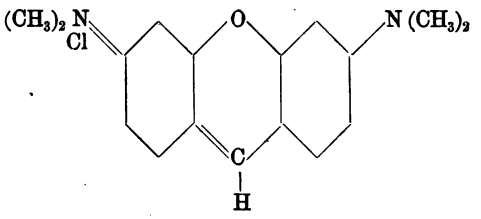
Das Auramin und seine Derivate sind die einzigen bis jetzt bekannten Farbstoffe aus der Klasse der einfachen Ketonimide.

Es ist einer der wenigen basischen gelben Farbstoffe und hat, vermöge seiner Eigenschaft sich auf Tanninbeize zu fixiren, eine hohe Bedeutung für die Baumwollfärberei und Druckerei erlangt.

Seine Nuance ist ein reines Gelb.

Seine Substitutionsprodukte (z. B. Phenylauramin) zeigen meist eine bräunliche Nuance und sind nicht zur technischen Verwendung gekommen. Dagegen wird ein vom Dimethyldiamidobenzophenon abgeleitetes Auramin mit Hilfe des Schwefelverfahrens aus dem symmetrischen Dimethyldiamidodiphenylmethan dargestellt. Dasselbe zeichnet sich durch eine sehr grünstichige Nuance aus.

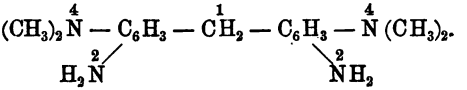
Pyronin.



Dieser Körper ist nebst dem entsprechenden Aethylderivat der einzige bekannte Repräsentant einer Klasse von Diphenylmethanfarbstoffen, deren Analoge wir unter den Triphenylmethanfarbstoffen, im Rosamin, Rhodamin und in den Phtaleïnen des Resorcins wieder finden.

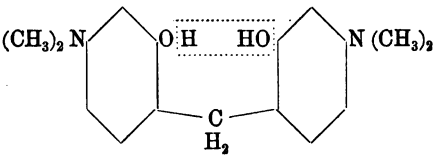
Die chromophore Gruppe ist, wie in den Rosanilinen (s. Triphenylmethanfarbstoffe w. u.) die Verkettung eines Parachinonringes mit dem Methankohlenstoff und einem Stickstoffatom, entsprechend dem Schema $\equiv N = C_6H_4 = C - H$. Ausserdem aber finden wir hier die Verkettung zweier Benzolkerne durch ein Sauerstoffatom, welches in Orthostellung zum Methankohlenstoff eingreift, und mit diesem und den Kernen einen neuen sechsgliedrigen Ring bildet. Wir finden eine solche Verkettung in den oben erwähnten Triphenylmethanfarbstoffen, ferner bei den Xanthonen und Oxazonen wieder.

Der unter dem Namen „Pyronin“ oder auch „Rose“ in den Handel gebrachte Farbstoff wird nach zwei ganz verschiedenen Verfahren hergestellt. Das eine Verfahren besteht darin, dass Tetramethyldiamidodiphenylmethan nitrirt und reducirt wird. Es entsteht so eine Tetramidoverbindung:

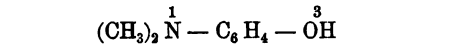


Durch Diazotiren und Kochen mit Wasser wird daraus die entsprechende Dioxyverbindung erhalten, welche durch Oxydation und Wasserabspaltung den Farbstoff liefert (*86*).

Diese Dioxyverbindung:



welche sich im Sinne des beistehenden Schemas bei der Behandlung mit Schwefelsäure anhydrisirt, kann aber in einfacherer Weise durch Behandlung des Dimethylmetaamidophenols:



mit Formaldehyd erhalten werden, ein Process, welcher genau der Bildung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans aus Dimethylanilin (s. o.) entspricht (*87*).

Das Pyronin besitzt in Lösung eine schön rothe Färbung mit gelber Fluorescenz. Auf Seide und tannirter Baumwolle erzeugt es ein schönes Rosa.

Seine Lösung wird durch Alkalien (vermuthlich unter Bildung einer Carbinolbase) langsam entfärbt, Mineralsäuren im Ueberschuss färben dieselbe gelb.

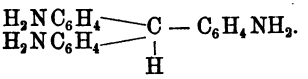
Ein Körper, welcher statt der Sauerstoffatome ein Schwefelatom enthält, wurde von Sandmeyer durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (Schwefel gelöst in rauchender Schwefelsäure) auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhalten. Derselbe ist ein rother, stark fluorescirender Farbstoff (*88*).

II. Triphenylmethanfarbstoffe.

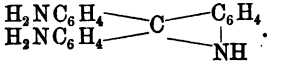
Das Triphenylmethan ist sammt seinen Analogen als Muttersubstanz einer Reihe von Farbstoffen anzusehen, von denen eine bedeutende Anzahl grosse technische Wichtigkeit erlangt haben.

Führt man in das Triphenylmethan Amidogruppen oder Hydroxyle in die Parastellung zum Methanrest ein, so entstehen Verbindungen, welche, an sich ungefärbt, als Leukokörper solcher Farbstoffe angesehen werden müssen.

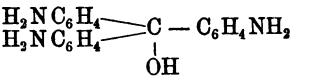
Treten z. B. drei Amidogruppen, in Parastellung zum Methanrest, in die drei Benzolkerne ein, so entsteht die unter dem Namen Paraleukanilin bekannte Substanz:



Oxydirt man diesen Körper, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, und es findet eine Condensation zwischem dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt (vergl. Einleitung). Es entsteht das Pararosanilin



Dieser Körper besteht nur in Form seiner Salze, in Freiheit gesetzt, addirt er Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

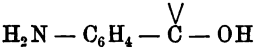


über.

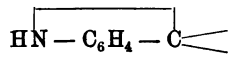
MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Ein solcher Uebergang in farblose Carbinolderivate findet bei sämmtlichen basischen Triphenylmethanfarbstoffen statt, und jene werden daher, nicht ganz correct, meistens als die Basen der Farbstoffsalze angesehen. In Wahrheit besitzen beide Körperklassen jedoch eine ganz verschiedene Constitution, denn während man in den Farbstoffen eine den Chinonen analoge Gruppe annehmen muss, sind die Carbinolkörper einfache Hydroxyl- und Amidoderivate.

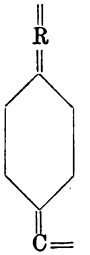
Wie bei den Diphenylmethanfarbstoffen angedeutet (s. oben), enthalten diese Farbstoffe stets ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom, welches sich in einem Benzolkern in Parastellung zu dem daran geketteten Methankohlenstoff befindet. Während in den Carbinolen beispielsweise die Gruppe



vorhanden ist, wird beim Uebergang in den Farbstoff unter Wasserbildung das Hydroxyl und ein Wasserstoff der Amidogruppe entfernt. Nach der von O. und E. Fischer aufgestellten Formel der hierher gehörenden Rosanilinfarbstoffe wird eine Bindung zwischen der entstehenden Imidgruppe und dem Methankohlenstoff, gemäss dem Schema:



angenommen. Diese Bindung entspricht der Sauerstoffbindung, welche man im Chinon bei Zugrundelegung der älteren Formel annahm. Da nun die hierher gehörigen Farbstoffe mit den Derivaten des Chinons, namentlich mit den Chinonimidfarbstoffen viel Verwandtschaft zeigen, so nehmen wir keinen Anstand diese Formel der jetzt üblichen Schreibweise der Chinone, welche einen achtwerthigen Benzolring (Benzoldihydrürring) voraussetzt, anzupassen und das Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe durch folgendes Schema auszudrücken:



wobei $\overset{\parallel}{R}$ eine Imidgruppe oder ein Sauerstoffatom bedeutet. Wir halten diese Formel nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischer'schen, benutzen dieselbe jedoch, hauptsächlich wegen der damit verbundenen Raumersparniss.

Das im Chromophor enthaltene Imid muss gleichzeitig als salzbildende Gruppe der basischen Farbstoffe angesehen werden und scheint auch die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln. Bringt man z. B. eine der ungefärbten Carbinolbasen mit der thierischen Faser in Berührung, so wird diese gerade so gefärbt, wie mit den Farbstoffsalzen. Es scheint demnach eine salzartige Verbindung zu entstehen, in welcher die Faser, der Imidgruppe gegenüber, die Rolle einer Säure spielt.

Weitere in den Körpern enthaltene Amidogruppen machen ihren basischen Charakter meistens nur concentrirten Säuren oder Halogenalkylen gegenüber geltend, verstärken jedoch denjenigen der Imidgruppe. Die Salzbildung in diesen Gruppen bewirkt fast immer eine auffallende Veränderung des Farbstoffcharakters.

Eine von der hier vertretenen Formel ganz verschiedene Anschauung über die Constitution der Rosanilinfarbstoffe wird von Rosenstiehl vertheidigt.

Derselbe nimmt an, dass beispielsweise im Chlorid des Rosanilins das Chloratom an den Methankohlenstoff gebunden, und im Uebrigen drei freie Amidogruppen vorhanden seien. Das Pararosanilinchlorid wäre demnach ein Triamidotriphenylmethylchlorid:

$$Cl - C \equiv (C_6H_4NH_2)_3.$$

Er stützt die Formel hauptsächlich auf die Thatsache, dass Pararosanilinchlorid beim Ueberleiten von Salzsäuregas drei Moleküle desselben aufnimmt, mithin ein Tetrachlorid entsteht, welchem er die Formel

$$Cl - C \equiv (C_6H_4NH_2HCl)_3$$

ertheilt.

Gegen diese Anschauung lässt sich folgendes einwenden: Einmal entbehrt ein Farbstoff dieser Constitution jeder Analogie, während das Rosanilin sich doch zu den meisten Farbstoffen bekannter Constitution in Beziehungen bringen lässt. Ferner lässt sich das betreffende Chloratom gegen die Reste aller organischen und anorganischen Säuren austauschen. Säurefreie Farbstoffe, (die wahren Basen der Farbstoffe) scheinen wenigstens eine vorübergehende Existenz zu

haben. Ausserdem aber zeigen sehr viele Körper, obwohl sie nicht eigentliche Basen sind, die Eigenschaft, sich mit Salzsäure zu verbinden.

Solche Körper sind die Chinone, das Brasileïn, Hämateïn und viele andere[1]).

Schliesslich kann wohl nicht behauptet werden, dass dieses Tetrachlorid des Rosanilins noch die Constitution des Farbstoffes besitzt, da der Farbstoffcharakter schon durch mässig concentrirte Säuren völlig zerstört wird und erst beim Verdünnen mit Wasser zurückkehrt. Wir stehen aus diesen Gründen nicht an, die Fischer'sche Formel beizubehalten.

Die Existenz zweier Rosanilinbasen lässt sich nach Homolka (Privatmittheilung) durch folgenden Versuch zeigen, welcher am Besten mit dem leicht löslichen Neufuchsin (Tritolylcarbinol-Rosanilin Seite 128) anzustellen ist. Fügt man zu der rothen wässrigen Lösung des Chlorhydrats Alkalilauge, so fällt zunächst ein rother Niederschlag aus. Beim Schütteln mit Aether geht die abgeschiedene Base mit orangegelber Farbe in Lösung. Der in Lösung befindliche Körper ist sehr wahrscheinlich die wahre Rosanilinbase. Aus der Luft zieht dieselbe begierig Kohlensäure an, beim Aufgiessen auf Papier geht die Anfangs orangegelbe Farbe sofort in Fuchsinroth über und beim Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung wird rothes Rosanilincarbonat gefällt. Erhitzt man die mit Alkali versetzte wässrige Fuchsinlösung kurze Zeit, so wird diese Rosanilinbase in das Carbinol übergeführt. Dieses ist in Aether viel schwieriger löslich, die Lösung ist farblos und wird durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert. Essigsäure führt die Carbinolbase langsam in das Rosanilinacetat über.

Basische Triphenylmethanfarbstoffe bilden meistens Sulfosäuren. Letztere besitzen zum grössten Theil den Charakter von Säurefarbstoffen und zeigen im freien Zustande oder in Form ihrer sauren Salze die Färbung der ursprünglichen Farbstoffe. Ihre neutralen Alkalisalze sind ungefärbt, scheinen mithin Carbinolverbindungen zu sein.

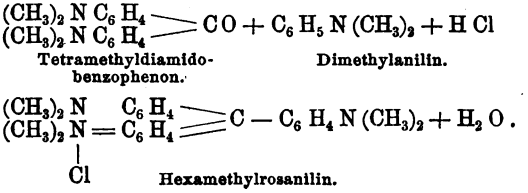
---

[1]) Die Eigenschaft der Chinone, sich mit Salzsäure zu verbinden, beruht wohl nicht immer auf der Bildung von Chlorhydrochinon. Letzteres entsteht erst beim Erwärmen, und ist vermuthlich ein secundäres Produkt, während in erster Linie Additionsprodukte zu entstehen scheinen.

Der Uebergang der basischen Carbinolderivate in die Farbstoffe ist meist ein allmählicher, und man kann häufig zunächst die Bildung farbloser Salze der ersteren Körper constatiren. Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (die Base des Malachitgrüns) löst sich z. B. fast farblos in verdünnter Essigsäure und erst beim Erwärmen oder bei längerem Stehen tritt die Farbstoffbildung ein.

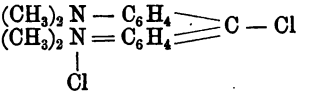
Triphenylmethanfarbstoffe sind auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Die substituirten Benzophenone condensiren sich z. B. mit tertiären Basen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten:



Tetramethyldiamidobenzophenon. Dimethylanilin. Hexamethylrosanilin.

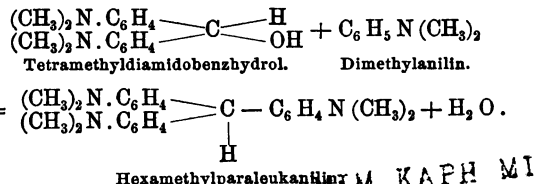
In ganz ähnlicher Weise reagirt das aus dem Tetramethyl-Diamidobenzophenon entstehende Chlorid. Dieser Körper, welchem eine blaue Färbung zukommt, gehört vermuthlich zu den dem Rosanilin analogen Diphenylmethanfarbstoffen und es kommt ihm die Constitution:



zu.

Das Benzhydrol, welches durch Reduktion des Tetramethyldiamidobenzophenons entsteht (vergl. S. 102) und welches ebenfalls in Form seiner Salze einen Farbstoffcharakter besitzt, reagirt gleichfalls mit grosser Leichtigkeit auf Amine.

Bei dieser Reaktion entstehen jedoch keine Farbstoffe, sondern die Leukobasen derselben.



Tetramethyldiamidobenzhydrol. Dimethylanilin. Hexamethylparaleukanilin.

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Triphenylmethanfarbstoffe entstehen ferner, wenn primäre, secundäre oder tertiäre Monamine, welche Methylgruppen am Kohlenstoff oder am Stickstoff enthalten, oxydirt werden (Rosanilin, Methylviolett), ferner durch Behandlung methylfreier Benzolderivate mit Substanzen, welche einerseits wasserstoffentziehend, andererseits kohlenstoffabgebend wirken, wie Kohlenstoffchlorid, Oxalsäure oder Jodoform (Rosolsäure, Diphenylaminblau). Sie können ferner durch direkte Einführung von Amidogruppen in das Triphenylmethan, sowie durch Condensation aromatischer Basen und Phenole mit den im Methanrest gechlorten Toluolderivaten oder mit aromatischen Aldehyden dargestellt werden. Hierbei entstehen in den meisten Fällen zunächst Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Farbstoffe übergehen.

Eine Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, welche neuerdings technische Wichtigkeit erlangt hat, besteht in einer gemeinsamen Oxydation von Paradiamidodiphenylmethan (seinen Derivaten und Homologen) und einem Monamin, welches freie Parastellen enthält.

Eine eigenthümliche Klasse von Triphenylmethanfarbstoffen, die Phtaleïne, werden durch Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Phenolen erhalten.

A. Rosanilinfarbstoffe.

Als Rosanilinfarbstoffe im weiteren Sinne müssen alle vom Triphenylmethan und seinen Analogen abgeleiteten basischen Farbstoffe angesehen werden. Wie oben bemerkt, existiren dieselben nur in Form ihrer Salze als Farbstoffe, während die sogenannten freien Basen farblose Carbinolderivate sind. Da es an einer passenden Nomenklatur für die eigentlichen Farbstoffe fehlt und das Rosanilin z. B. häufig als Triamidotriphenylcarbinol bezeichnet wird, so haben wir hier diese Bezeichnung meistens beibehalten, obwohl, wie schon in der Einleitung bemerkt, die Carbinolbasen mit den eigentlichen Farbstoffen in Bezug auf die Constitution kaum etwas zu thun haben.

Die einfachsten stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich vom Diamidotriphenylmethan ab.

Das Diamidotriphenylmethan bildet bei der Oxydation einen violetten Farbstoff. Offenbar gehört derselbe in die Reihe der hier in Frage kommenden Körper und besitzt die Constitution

$$C_6H_5 - C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 = NH \end{cases}.$$

Nach Döbner (*85*) entsteht dieser Farbstoff durch Behandeln von Anilin mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Nitrobenzol. Durch Erhitzen mit Jodmethyl geht er in Malachitgrün über.

Die in dieser Reihe zunächst genau bekannten Körper sind als Tetramethylderivate der obigen Substanz aufzufassen.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (*3*, *4*, *5*)

$$C_{23}H_{26}N_2O = C_6H_5 - C\begin{<}{C_6H_4N(CH_3)_2}{C_6H_4N(CH_3)_2}\\ OH\end{}.$$

Chlorid (Malachitgrün).

$$C_6H_5 - C\begin{<}{C_6H_4-N(CH_3)_2}{C_6H_4=N(CH_3)_2Cl}. \quad (3)$$

Die Base bildet, aus ihren Salzen durch Alkali abgeschieden, ein farbloses oder schwach graues Pulver. Aus Ligroin krystallisirt sie in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rundlichen Aggregaten. Schmelzpunkt 120°.

Bei der Behandlung mit Säuren geht der Körper unter Abspaltung von Wasser in intensiv grüngefärbte Salze über. Da die Amidogruppen keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten und es nicht wahrscheinlich ist, dass der für die Wasserbildung nöthige Wasserstoff einer Methylgruppe entzogen wird, so lässt sich annehmen, dass hier der Wasserstoff des Säuremoleküls austritt, und dass die entstehenden Salze denen der quartären Ammoniumbasen analog constituirt sind.

Dem Chlorid muss demnach die oben angeführte Constitutionsformel zukommen.

Durch einen grösseren Säureüberschuss entstehen zweisäurige Salze, welche schwach gelb gefärbt sind. Die einsäurigen Salze zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und sind schön grüne, sehr intensive Farbstoffe (*5*).

Chlorhydrat, $C_{23}H_{24}N_2HCl$, bildet leicht lösliche, grüne Blättchen.

Sulfat, $C_{23}H_{24}N_2H_2SO_4$, krystallisirt mit $1\,H_2O$ in grünglänzenden Nadeln, wasserfrei in grünen, dicken Prismen.

Chlorzinkdoppelsalz, $C_{23}H_{24}N_2ZnCl_2$, grünglänzende Nadeln und Blättchen.

MIM MATH MUM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Oxalat. Grosse, grüne, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Pikrat, $C_{23}H_{24}N_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, schwer löslich.

Aethyläther, $C_6H_5C(OC_2H_5)=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Bildet sich beim Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110°. Farblos. Schmelzp. 162°.

Jodmethylat (*5*), $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2 2CH_3J+H_2O$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol. Farblose Nadeln.

Das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol oder vielmehr das Anhydrid desselben entsteht durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans (*3*), sowie durch Behandlung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Benzotrichlorid bei Gegenwart von 3 bis 5 Mol. Chlorzink (*4*). Es bildet sich ferner bei Behandlung von Dimethylanilin mit Benzoylchlorid (*3*) unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft.

Die Salze des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols finden unter dem Namen Malachitgrün, Bittermandelölgrün, sowie unter einer Reihe von Phantasienamen wichtige technische Verwendung. Vor dem älteren Methylgrün hat das Bittermandelölgrün den Vortheil, dass es fast die dreifache Farbstärke besitzt, dass es in der Hitze nicht verändert wird, und sich ausserdem leichter auf Wolle färbt. In den Handel kommt meistens das Chlorzinkdoppelsalz oder das Oxalat.

Das Malachitgrün wurde zuerst von O. Fischer (*3*) durch Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellt. Kurze Zeit darauf stellte es Doebner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dar, ein Verfahren, welches patentirt (*4*, *6*) und zur technischen Darstellung des Produkts benutzt wurde. Eine Darstellung aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan war damals nicht ausführbar, weil der zur Erzeugung dieser Base nöthige Benzaldehyd noch zu schwierig zu beschaffen war. Die Schwierigkeiten, welche mit der fabrikmässigen Darstellung des Bittermandelöls verbunden waren, wurden jedoch sehr bald überwunden und gegenwärtig ist das Benzotrichloridverfahren, welches sehr wenig glatte Resultate giebt, vollständig verlassen. Die Darstellung des Malachitgrüns im Grossen ist gegenwärtig folgende:

Man stellt durch Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin, unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, die Triphenylmethanbase dar.

Das früher zur Condensation angewandte Chlorzink wird wohl nicht mehr benutzt. Es hat sich herausgestellt, dass man nur soviel von diesen Säuren anwenden darf, als nöthig ist, um etwa zwei Drittheile des Dimethylanilins in das Salz zu verwandeln. Ueberschüssige Salzsäure führt zur Bildung eines Dimethylamidobenzhydrols:

$$(CH_3)_2 N C_6 H_4 - \underset{H}{\overset{OH}{C}} - C_6 H_5. \quad (89).$$

Die Leukobase wird in Form ihres salzsauren Salzes unter Zusatz von etwas Essigsäure in verdünnter Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt. Man entfernt zunächst aus der Lösung das Blei, indem man es durch Zusatz von Natriumsulfat in Bleisulfat verwandelt und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, oder man scheidet durch Zusatz von Alkalicarbonat die Carbinolbase ab, welche durch Lösen mit Oxalsäure in das Oxalat verwandelt wird.

Nitroderivate des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols (*3*, *8*).

Die Paranitroverbindung entsteht durch Oxydation des aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin dargestellten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, sowie durch Behandlung von Dimethylanilin mit Paranitrobenzoylchlorid (*3*) bei Gegenwart des Luftsauerstoffs.

Die Base $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O$ krystallisirt in gelben Prismen. Die Salze sind schön grün gefärbt, werden jedoch schon durch Wasser zersetzt. Bei vorsichtiger Reduktion gehen sie in einen violetten Farbstoff (Tetramethylpararosanilin) über, bei vollständiger Reduktion bilden sie Tetramethylparaleukanilin.

Die Metaverbindung (*2*, *8*) entsteht durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin erhaltenen Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinols. Sie ist der vorigen ähnlich, geht jedoch bei der Reduktion nicht in einen violetten Farbstoff über.

Teträthyldiamidotriphenylcarbinol (*7*).

Die Salze dieser Base kommen als Farbstoffe unter dem Namen „Brillantgrün“ in den Handel. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet grünglänzende Nadeln, das Sulfat:

WM. KAPP MIX LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C.

$C_{27}H_{32}N_2H_2SO_4$, goldglänzende Prismen. Die Nuance des Farbstoffes ist etwas gelbstichiger als die des vorigen.

Auch Sulfosäuren (*9, 10*) der genannten Körper, sowie im Benzolkern gechlorte Derivate (*11*) derselben, haben als Farbstoffe Verwendung gefunden.

Säuregrün S.

Unter der Bezeichnung „Säuregrün S" kommt z. B. die Sulfosäure eines Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols in den Handel. Man stellt aus Aethylbenzylanilin und Benzaldehyd zunächst eine Leukobase dar, verwandelt diese in eine Sulfosäure und führt sie durch Oxydation in den Farbstoff über.

Die Sulfogruppe tritt hier in den Kern des Benzylrestes, welcher sich überhaupt als sehr leicht angreifbar erwiesen hat. Auch durch Combination der Aethyl- oder Methylbenzylanilinsulfosäure mit Benzaldehyd und Oxydation der erhaltenen Leukoverbindung sind ähnliche Farbstoffe dargestellt worden.

Patentblau (*90*) (Sulfosäure des hydroxylirten Malachitgrüns) (*70*).

Eigenthümliche grünlichblaue Farbstoffe lassen sich dadurch erhalten, dass in den nicht amidirten Benzolkern eine Hydroxylgruppe, und zwar in Metastellung zum Methankohlenstoff eingeführt wird.

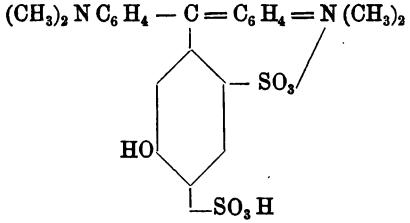
Man erhält diese Körper, indem man die Condensationsprodukte von Dimethylanilin oder analogen Basen mit mNitrobenzaldehyd ((2.8) siehe oben) reducirt und die entstandene Amidogruppe durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in das Hydroxyl umwandelt. Durch Behandeln der entstehenden Leukobase mit Schwefelsäure wird dieselbe in eine Disulfosäure übergeführt, und aus dieser durch Oxydation der Farbstoff erhalten.

Die entstehenden Farbstoffsäuren enthalten die eine Sulfogruppe vermuthlich in Parastellung, die andere in Orthostellung zum Methankohlenstoff. Durch diese Configuration erhält der Körper Eigenschaften, welche von denen der übrigen sulfonirten Triphenylmethanfarbstoffe völlig abweichen. Diese entsprechen sonst nur im

freien Zustande den gefärbten Anhydriden, während ihre neutralen Salze ungefärbt und ohne Zweifel Carbinolverbindungen sind. Die Disulfosäure des Oxymalachitgrüns aber wird durch Alkalien nicht verändert, ein Umstand, welcher hauptsächlich die grosse Wichtigkeit, welche das Produkt für die Färberei erlangt hat, bedingt.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung analoger Produkte wurde von Nölting entdeckt. Derselbe fand, dass bei der Combination von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Aminen von besetzter Parastelle (vergl. Seite 111) der Methankohlenstoff zur Amidogruppe in Orthostellung tritt, wenn die Combination in salzsaurer Lösung, in Metastellung hingegen, wenn sie in concentrirter Schwefelsäure vorgenommen wird (*71*). Durch Combination des Carbinols mit Paratoluidin in der Metastellung entsteht so ein Homologes des durch Reduktion der mNitroleukobase erhaltenen Körpers und dieses kann wie jener durch Diazotiren und Aufkochen mit Wasser in die entsprechende Hydroxylverbindung übergeführt werden.

Dem einfachsten Patentblau kommt die nachstehende Constitutionsformel zu



Wird die Hydroxylgruppe im Patentblau ätherificirt, so entstehen indigoartige Nuancen.

Auch durch Einführung eines Chloratoms in die Metastellung des freien Benzolkerns im Malachitgrün wird ein Farbstoff erhalten, welcher dem Patentblau in seinen Färbeigenschaften ähnlich ist. Unter dem Namen „Firnblau“ kommt z. B. ein aus Dichlorbenzaldehyd erhaltener Farbstoff in den Handel.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid gehen die Körper der Patentblaureihe in neue werthvolle Farbstoffe über, welche den Namen Cyanine erhalten haben.

Durch Condensation der alkylirten Benzhydrole mit Carbonsäuren, Phenolen und deren Sulfosäuren, ferner mit Naphtalinsulfosäuren entstehen Leukoverbindungen, welche durch Oxydation in Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt werden (*91*).

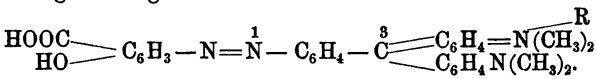
Vermuthlich sind einige neuerdings von der Firma Bayer & Co. in Elberfeld in den Handel gebrachte Druckfarbstoffe (für Chrombeize) in ähnlicher Weise durch Combination des Benzhydrols mit Benzoësäure und ihren Derivaten dargestellt worden.

Auch durch Combination der amidirten Diphenylmethane und Benzhydrole mit Pyrogallol und einigen Dioxynaphtalinen sind Farbstoffe von beizenfärbenden Eigenschaften hergestellt worden (*92*).

Triphenylmethan-Azofarbstoffe.

Das durch Reduktion des mNitro-Tetramethyldiamidotriphenylmethans dargestellte Tetramethyl-Triamidotriphenylmethan lässt sich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, welche mit Phenolen und Aminen zu Azokörpern combinirt werden kann. Durch Oxydation erhält man daraus Farbstoffe, welche sowohl Triphenylmethan- als Azofarbstoffe sind.

Durch Combination der erwähnten Diazoverbindung mit Salicylsäure und nachherige Oxydation entsteht ein Farbstoff, welcher eine dem Malachitgrün ähnliche Nuance besitzt und als Salicylsäure-Azomalachitgrün aufgefasst werden kann:



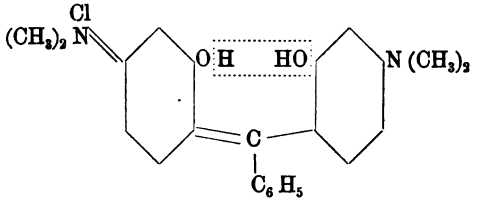
Vermöge des darin enthaltenen Salicylsäurerestes zeigt der Körper die Eigenschaft eines Beizenfarbstoffes. Er findet unter dem Namen „Azogrün“ als Druckfarbstoff auf Chrombeize Verwendung. Seine Seifenechtheit lässt jedoch zu wünschen übrig (*93*).

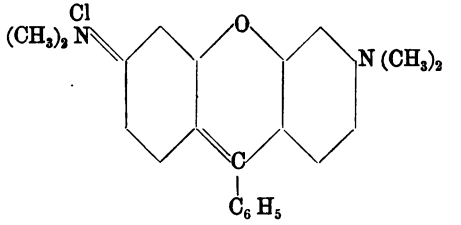
Rosamine (*72*).

Diese Körper, welche sich ebenfalls vom Diamidotriphenylmethan ableiten, unterscheiden sich von den Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein eines die amidirten Kerne bindenden Sauerstoffatoms. Sie können andrerseits als Pyronine (siehe Seite 105) aufgefasst werden, in welchen das im Methankohlenstoff vorhandene Wasserstoffatom durch eine Phenylgruppe ersetzt ist. Ihr ganzer Charakter lässt auf eine Zusammengehörigkeit mit den Pyroninen schliessen.

Sie bilden sich, wenn man in dem zur Darstellung des Malachitgrüns dienenden Benzotrichloridverfahren das Dimethylanilin durch

Dimethylmetaamidophenol ersetzt. Dabei entsteht wohl zunächst ein dihydroxylirtes Malachitgrün, welches sich entsprechend dem nachfolgenden Schema anhydrisirt:





Rosamin (Chlorid).

Die Salze des Rosamins bilden blaurothe Lösungen mit gelber Fluorescenz. Concentrirte Säuren färben sie orangeroth.

Auf Seide erzeugen sie ein blaustichiges Rosa mit gelber Fluorescenz.

Durch Uebersättigen mit Alkalilauge bildet sich die farblose Carbinolbase:

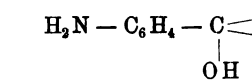
$C_{23}H_{23}N_3(OH)_3$ (vermuthlich $C_{23}H_{23}N_2O.OH + H_2O$).

Die alkalische Lösung färbt ungebeizte Baumwolle roth.

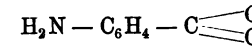
Das entsprechende Aethylderivat wird in analoger Weise aus Diäthylmetaamidophenol gewonnen.

Die Rosamine entstehen auch durch Erhitzen der Resorcinbenzoïne (siehe unten) mit Dimethyl- bezw. Diäthylamin.

Triamidotriphenylcarbinol, Pararosanilin,



Anhydrid desselben in Form der gefärbten Salze. Salze, z. B. das Chlorhydrat:



Die Amidogruppen stehen hier zum Methankohlenstoff in der Parastellung. Das Pararosanilin entsteht durch Erhitzen von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Paratoluidin (*11*) mit Arsensäure, Quecksilberchlorid und anderen Oxydationsmitteln, durch partielle Reduktion von Trinitrotriphenylcarbinol (*12*) mit Zinkstaub und Eisessig, durch Oxydation des Triamidotriphenylmethans (*12*) (Paraleukanilin), sowie durch Erhitzen der Pararosolsäure (*12*) (Aurin) mit Ammoniak auf 120°, ferner durch Erhitzen von reinem Anilin mit Kohlenstofftetrachlorid sowie mit Aethylenchlorid oder Jodoform. Es bildet sich ferner durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd (*14*), Paranitrobenzyl- (*15*) und Benzalchlorid sowie von Paranitrobenzylalkohol auf Anilin. Die Base bildet farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Blättchen. Mit einem Säuremolekül verbindet sie sich unter Wasseraustritt zu intensiv roth gefärbten Salzen. Die durch Säureüberschuss entstehenden dreisäurigen Salze sind gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt. Reduktionsmittel führen es in Paraleukanilin (Triamidotriphenylmethan) über.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zerfällt es in Anilin und Paratoluidin.

Das Pararosanilin wurde zuerst von Rosenstiehl (*16*) dargestellt, doch haben erst E. und O. Fischer (*12*) seine Zusammensetzung erkannt.

Die oben gegebene Constitutionsformel geht aus folgenden Thatsachen hervor:

Bei der Behandlung des Pararosanilins mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, bei welcher alle drei Stickstoffgruppen in Diazogruppen verwandelt sind (diese ist also vermuthlich die Carbinolverbindung). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinol.

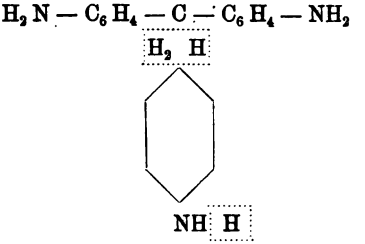
Bei vorsichtiger Reduktion des Trinitrotriphenylcarbinols (*12*) entsteht Pararosanilin, bei weiterer Reduktion Paraleukanilin.

Durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht Nitrodiamidodiphenylmethan, welches durch Reduktion in Paraleukanilin (*12*) übergeht.

Das Pararosanilin ist im technisch dargestellten Rosanilin enthalten Seine Salze sind im Allgemeinen denen des gewöhnlichen Rosanilins (s. weiter unten) ähnlich, meistens in Wasser etwas leichter löslich als diese.

Die synthetische Darstellung des Pararosanilins (aus Paranitro-

benzaldehyd etc.) (*14*, *15*, *17*, *18*) scheint bis jetzt für die Praxis noch keine grosse Bedeutung erlangt zu haben, dagegen dürfte das Formaldehydverfahren, welches eine Synthese fast beliebiger homologer Rosaniline und ihrer Derivate gestattet, auch für die Darstellung von Pararosanilin von Wichtigkeit sein. Dasselbe beruht zunächst auf einer Darstellung von Diamidodiphenylmethan durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin. Während Formaldehyd die tertiären Basen mit freien Parastellen glatt in Diphenylmethanderivate umwandelt, reagirt derselbe bei primären Basen zunächst auf die freie Amidogruppe und bildet Methylenderivate. Werden diese mit dem salzsauren Salz derselben Base erhitzt, so findet eine Umlagerung statt und es bilden sich die betreffenden Diamidodiphenylmethanderivate. Diese gehen durch Oxydation mit einem weiteren Molekül eines Amins leicht in Triphenylmethanfarbstoffe über. Aus p Diamidodiphenylmethan und Anilin entsteht z. B. durch Oxydation Pararosanilin nach dem Schema:



Man kann hier sowohl das Diamidodiphenylmethan als auch das Anilin durch Homologe desselben mit unbesetzten Parastellen ersetzen und ist so in der Lage, eine grosse Anzahl von homologen und analogen Verbindungen darzustellen (*94*).

Methylviolett (*19*).

Unter der Bezeichnung Methylviolett kommen Produkte in den Handel, welche durch Oxydation von Dimethylanilin, häufig auch von einem Gemenge dieser Base mit Monomethylanilin dargestellt werden. Man mischt meistens das Dimethylanilin mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat, Essigsäure, chlorsaurem Kali und einer grossen Menge Kochsalz. Neuerdings wird meist das chlorsaure Kali fort-

NIM KARR MIN LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

gelassen und statt der Essigsäure Phenol hinzugefügt. In allen Fällen wird das anwesende Kupferchlorid zu Chlorür reducirt, dieses wandelt sich durch das vorhandene Kaliumchlorat oder durch den Luftsauerstoff wieder in Chlorid um und wirkt so als Oxydationsüberträger. Das Kupferchlorür zeigt nun die Eigenschaft, mit dem Methylviolett eine fast unlösliche Doppelchloridverbindung zu bilden, während das Kupferchlorid eine solche nicht eingeht. Man zersetzte früher diese Verbindung allgemein mit Schwefelwasserstoff und trennte das lösliche Violett vom unlöslichen Schwefelkupfer. Gegenwärtig erreicht man denselben Zweck, indem man das Kupferchlorür durch Eisenchlorid in Kupferchlorid überführt, welches beim Fällen des Violetts mit Kochsalz in den Mutterlaugen bleibt.

Interessant ist vom theoretischen Standpunkt ein älteres, nunmehr verlassenes Verfahren, bei welchem die Anwendung von chlorhaltigem Material völlig vermieden wurde. Man mischte das Dimethylanilin mit Kupfersulfat, Essigsäure und Sand. Das ausgelaugte Violett wurde in Form seines Sulfats mit Natriumsulfat ausgefällt. Die völlige Abwesenheit von Chlor verhinderte hier die Bildung der schwerlöslichen Kupferchlorürdoppelverbindung, und das reducirte Kupfer wurde in Form von unlöslichem Oxydul beseitigt.

Welche Rolle in dem Violettprocess das neuerdings angewandte Phenol spielt, ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Thatsache ist, dass die Ausbeuten durch dasselbe um ein Bedeutendes erhöht werden.

Die Bildung von Methylviolett geht ausserdem durch Einwirkung von Jod und von Chloranil auf Dimethylanilin vor sich.

Sie findet nicht statt, wenn Dimethylanilin in saurer Lösung mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder Chromsäure oxydirt wird.

Dagegen lässt sich Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin in saurer Lösung zu Methylviolett oxydiren. Dieser Process wirft ein gewisses Licht auf den Methylviolettprocess. Vermuthlich wird bei der Oxydation des Dimethylanilins unter theilweiser Abspaltung von Methylgruppen Formaldehyd gebildet, welcher auf einen weiteren Antheil dieser Base unter Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan reagirt. Dieses wirkt dann bei Gegenwart weiterer Oxydationsmittel auf Dimethylanilin unter Bildung von Hexamethylrosanilin ein.

Da aber ein Theil der vorhandenen Basen durch Oxydation der Methylgruppen beraubt ist, findet gleichzeitig die Bildung von niedriger methylirten Farbstoffen statt.

Das Methylviolett bildet grünglänzende, amorphe Massen, ist in Wasser leicht löslich und färbt Wolle und Seide in neutralem Bade violett. Durch einen Ueberschuss von Mineralsäure wird die Lösung des Violetts zunächst blau, dann grün gefärbt und schliesslich schmutzig gelb.

Das Methylviolett ist ein Gemenge, in welchem neben Hexamethylpararosanilin wohl hauptsächlich Pentamethyl- und Tetramethylrosanilin vorkommen. War Monomethylanilin gegenwärtig, so sind hier wohl noch niedrigere Methylirungsstufen vorhanden.

Da die blaue Nuance sich mit der Zahl der Methylgruppen steigert, so sind die blauesten Marken des Handels am reichsten an der Hexamethylverbindung. Ausserdem kommen aber noch benzylirte Violetts zur Anwendung, welche durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Violettbase entstehen. Nach Fischer wird hierbei das Hexamethylpararosanilin nicht angegriffen und nur die niedriger methylirten Produkte nehmen Benzylgruppen auf (*25*).

Tetramethylpararosanilin (*24*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C\begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = NH \end{cases},$$

ist jedenfalls der von Fischer durch Oxydation des Tetramethyltriamidotriphenylmethans oder durch vorsichtige Reduktion des Paranitrobittermandelölgrüns erhaltene violette Farbstoff.

Acetyltetramethylpararosanilin (*23*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C\begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N\,C_2H_3O \end{cases}.$$

Entsteht durch Oxydation des Acetyltetramethylparaleukanilins. Grüner Farbstoff. Geht durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in Tetramethylpararosanilin über.

Pentamethylpararosanilin (*25*)

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - C\begin{cases} C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = NCH_3 \end{cases}.$$

Das Chlorhydrat kommt im käuflichen Methylviolett vor. Man erhält es rein durch Zersetzen des Diacetylderivats mit Salzsäure.

Diacetylpentamethylpararosanilin (*25*)

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2 = C\begin{cases} - C_6H_4NCH_3 . C_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{cases}.$$

Entsteht beim Behandeln der rohen Methylviolettbase mit Essigsäureanhydrid. Farblose Base, welche mit Essigsäure ein grünes Salz bildet (*25*)[1]).

Hexamethylpararosanilin (*23*, *25*, *26*)

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2=C=C_6H_4=\overset{Cl}{\underset{|}{N}}(CH_3)_2,$$

bildet einen Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon,

$$(CH_3)_2NC_6H_4-CO-C_6H_4N(CH_3)_2,$$

auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2O+C_8H_{11}NHCl=C_{25}H_{30}N_3Cl+H_2O,$$

ferner durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd sowie von Chlormethylformiat auf Dimethylanilin. Auch durch gemeinschaftliche Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Dimethylanilin wird es erhalten.

Seine Leukobase bildet sich durch Condensation des entsprechenden salzsauren Benzhydrols oder von Leukoauramin mit salzsaurem Dimethylanilin und kann durch Oxydation in den Farbstoff übergeführt werden. Es bildet sich ferner durch Erhitzen seines Chlor- und Jodmethylats (Methylgrüns) auf 110 — 120°. Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustande grünglänzende Krystalle, ebenso das Chlorzinkdoppelsalz.

Jodhydrat und Pikrat sind schwer löslich. Durch Reduktion geht es in Hexamethylleukanilin über.

Letzteres bildet bei 173° schmelzende Blättchen.

Allen diesen Körpern kommt die violette Farbe nur in Form ihrer einsäurigen Salze zu, während die zweisäurigen grün, die dreisäurigen schwach gelb gefärbt sind. Im einsäurigen Salz steht das Säureradical am chromophoren Stickstoff, welcher im Hexamethylviolett quartär gebunden sein muss.

---

[1]) Letztere Thatsache ist ohne Abspaltung der einen Acetylgruppe und Austritt des Carbinolsauerstoffs nicht verständlich (d. Verfasser).

Solche Verbindungen sind nur dann violett gefärbt, wenn sie ausser dieser Ammoniumgruppe zwei weitere basische Stickstoffatome in Parastellung zum Methankohlenstoff enthalten.

Wird eines derselben entfernt, acetylirt, oder an Säure gebunden, so geht die violette Färbung in eine grüne über. Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn dieser Stickstoff in einen Chinolinring eingeführt wird.

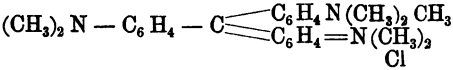
Unter dem Namen „Säureviolett" kommen verschiedene Farbstoffe in den Handel, welche wohl in den meisten Fällen als Sulfosäuren benzylirter Methylviolette aufgefasst werden müssen.

Methylviolett lässt sich durch rauchende Schwefelsäure kaum in eine Sulfosäure verwandeln, besser gelingt dieses, wenn man die Leukoverbindung sulfonirt und nachträglich oxydirt.

Benzylirte Violette sulfoniren sich jedoch leichter, namentlich in Form ihrer Leukoverbindungen; vermuthlich tritt dabei die Sulfogruppe in den Benzolkern der Benzylgruppe ein.

Neuerdings ist aus den Sulfosäuren alkylirter Diamidodiphenylmethane durch gemeinschaftliche Oxydation mit Aminen und deren Sulfosäuren eine ganze Reihe von derartigen Farbstoffen dargestellt worden. So entsteht namentlich aus der Benzyläthylanilinsulfosäure, wenn sie durch Formaldehyd in das entsprechende Diphenylmethan verwandelt, und dieses mit einem weiteren Molekül derselben Sulfosäure zusammen oxydirt wird, ein sehr schöner Säurefarbstoff, welcher unter dem Namen Formylviolett in den Handel kommt.

Methylgrün. Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids (*19*, *25*).



Das Chlorid oder Jodid bildet sich bei Behandlung des käuflichen Methylviotetts mit Chlor- oder Jodmethyl. Dabei wird das Tetra- und Pentamethylrosanilin zunächst in Hexamethylrosanilin übergeführt, welches letztere 1 Mol. Jod- oder Chlormethyl addirt.

Für die technische Darstellung bedient man sich ausschliesslich des Chlormethyls.

Man leitet in eine alkoholische Lösung von Methylviolett, welche auf 40° erwärmt und durch successiven Zusatz von Natronlauge stets neutralisirt wird, einen langsamen Strom von Chlormethyl. Die Anwendung von Autoklaven ist dabei nicht nöthig, da sich bei dieser Temperatur das Chlormethyl in genügendem Maasse in Alkohol löst und fast keinen Druck erzeugt.

Nach vorsichtigem Abdestilliren des Alkohols wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Soda oder Kreide und Kochsalz das noch vorhandene Violett gefällt.

Durch Zusatz von Chlorzink schlägt man nun das Methylgrün in Form seines Zinkdoppelsalzes nieder, welches häufig durch Abwaschen mit Amylalkohol von dem noch anhaftenden Violett befreit wird.

In den Handel kommt das Methylgrün meist in Form des Chlorzinkdoppelsalzes.

Dasselbe bildet grünglänzende Krystallblätter.

Jodid. In Wasser leicht lösliche, grüne Nadeln. $C_{26}H_{33}N_3J_2$ (*18*).

Pikrat. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Alkohol (*18*). $C_{26}H_{33}N_3[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.

Die Base $C_{26}H_{35}N_3O_2$, durch Einwirkung (*19*) von Silberoxyd auf die Chlor- oder Jodverbindung erhalten, ist farblos. Ihre alkalische Lösung bleibt beim Ansäuern anfangs farblos, erst beim Erwärmen tritt Salzbildung und Färbung ein. Die Salze des Methylgrüns verlieren beim Erhitzen auf 110—120° allmählich Chlor- resp. Jodmethyl (*19*) und verwandeln sich in das violette Hexamethylrosanilinchlorid. Ein dem Methylgrün analoges Bromäthylat wird in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett dargestellt. Das in den Handel kommende Zinkdoppelsalz hat vermuthlich die Zusammensetzung $C_{25}H_{30}N_3ClC_2H_5BrZnCl_2$.

Dieses Aethylgrün bietet vor dem Methylgrün den Vortheil einer gelbstichigen Nuance. Methylgrün und Aethylgrün färben auf Seide und tannirte Baumwolle, nicht aber direkt auf Wolle. Um letztere damit zu färben, muss man das Bad entweder durch Zusatz von Ammoniak alkalisch machen, oder man muss die Wolle zuvor durch Einlegen in eine angesäuerte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit fein zertheiltem Schwefel imprägniren. Auf der Faser erkennt man sie leicht durch die Umwandlung in Violett, welche sie beim Erhitzen erleiden.

Das Methyl- und Aethylgrün sind gegenwärtig durch die farb-

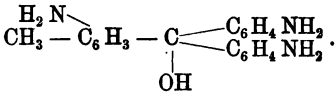
kräftigeren und billigeren Bittermandelölgrüne fast vollständig verdrängt worden.

Wie schon oben (s. Methylviolett) bemerkt, ist die grüne Farbe durch die Absättigung eines der drei Stickstoffatome des Methylvioletts bedingt. Wird diese Absättigung durch ein zweites Säuremolekül bewirkt, so entsteht ein gleichfalls grün gefärbtes Salz, welches aber beim Behandeln mit Wasser unter Säureabspaltung in die violette Verbindung übergeht. Hier ist diese Absättigung durch Chlor- bezw. Jodmethyl bewirkt und das so gebildete Salz ist nach Art der quartären Ammoniumverbindungen beständig. Die Spaltung findet erst bei stärkerem Erhitzen statt und hierbei erleidet das Grün eine Umwandlung in Violett.

Im Malachitgrün ist diese Stickstoffgruppe überhaupt nicht vorhanden. Die Absättigung der basischen Eigenschaften scheint demnach mit einer gänzlichen Entfernung dieser Gruppe gleichbedeutend zu sein.

Methyl- und Aethylgrün wird in Lösung durch überschüssige Säuren gelb gefärbt. Alkalihydrat im Ueberschuss bewirkt nach einiger Zeit Entfärbung. Die käuflichen Produkte sind häufig mit Methylviolett verunreinigt, welches beim Schütteln der grünen Lösung mit Amylalkohol in diesen übergeht und ihm eine violette Färbung ertheilt.

Triamidodiphenyltoluylcarbinol, Rosanilin, Fuchsin (*12, 28*).



Das Rosanilin, das Homologe des Pararosanilins, bildet sich bei Oxydation gleicher Moleküle Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin.

Als Oxydationsmittel können Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder Nitrat, Arsensäure und Nitrobenzol dienen. Für seine technische Darstellung haben hauptsächlich Quecksilbernitrat, Arsensäure und Nitrobenzol Verwendung gefunden; gegenwärtig benutzt man ausschliesslich die beiden zuletzt genannten Agentien.

Für das Arsensäureverfahren erhitzt man in einem mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen eisernen Kessel ein den oben

angedeuteten Verhältnissen nahe kommendes Basengemisch (Anilin für Roth) mit einer syrupdicken Arsensäurelösung (etwa 70% Arsensäureanhydrid enthaltend) auf 170—180°. Ein Theil des Basengemisches destillirt mit Wasser während der Operation, welche 8—10 Stunden in Anspruch nimmt, über. Sobald die Schmelze eine gewisse Beschaffenheit erlangt hat, lässt man sie ausfliessen und zerkleinert sie nach dem Erkalten. Dieselbe wird nun in geschlossenen Kesseln unter Druck mit Wasser ausgekocht, während man die vorhandene Arsensäure und arsenige Säure durch Zusatz von Kalk theilweise neutralisirt. Unter Zusatz von Kochsalz wird nun das salzsaure Rosanilin krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Fuchsin des Handels ist, wenn es nach dem Arsensäureverfahren dargestellt wurde, stets etwas arsenhaltig.

Für den Nitrobenzolprocess erhitzt man Anilin für Roth mit Salzsäure, Nitrobenzol und Eisen in ähnlicher Weise. Das Eisen dient hier zur Einleitung des Processes, da das gebildete Eisenchlorür durch das Nitrobenzol zu Chlorid oxydirt wird, welches seinerseits wieder oxydirende Wirkung ausübt.

Das Nitrobenzol scheint hier nur oxydirende Wirkung auszuüben, selbst aber nicht bei der Rosanilinbildung mitzuwirken, sondern in indulinartige Farbstoffe überzugehen.

Ersetzt man das Nitrobenzol z. B. durch ein Chlornitrobenzol, so entsteht ebenfalls Rosanilin, aber kein Chlorderivat desselben (27).

Auch durch den Formaldehydprocess lässt sich das Rosanilin darstellen. Merkwürdigerweise scheinen die aus o Toluidin und Diamidodiphenylmethan einerseits und Anilin und Diamidophenyltolylmethan andrerseits dargestellten Rosaniline nicht identisch zu sein, eine Thatsache, die sich nur durch eine verschiedene Lage der chromophoren Gruppe erklären lässt. Diese müsste einmal am Benzol, das andre Mal am Toluolrest stehen.

Durch den Formaldehydprocess sind auch höhere Homologe des Fuchsins, (z. B. die vom Phenylditoluyl- und Tritoluylmethan abgeleiteten Körper) zugänglich geworden, von denen sich namentlich das Tritoluylderivat durch leichtere Löslichkeit vor dem gewöhnlichen Fuchsin vortheilhaft auszeichnet und unter dem Namen „Neufuchsin“ (Höchster Farbwerke) bedeutende technische Verwendung findet.

Rosanilinartige Farbstoffe entstehen aus vielen Basen durch

Oxydation bei Gegenwart von Anilin, sowie von Paratoluidin. Bei Anwendung des Letzteren müssen die Amine freie Parastellen enthalten, aber nicht alle Basen, bei denen diese Bedingung zutrifft, liefern Rosanilin.

Nach Versuchen, welche theils von Rosenstiehl, theils von Nölting angestellt worden sind, lassen sich die bei dem Rosanilinbildungsprocess obwaltenden Gesetzmässigkeiten folgendermaassen ausdrücken:

Alle in Parastellung zur Amidogruppe methylirten Amine liefern mit geeigneten parafreien Aminen Rosanilin.

Letztere Amine dürfen, ausser der unbesetzten Parastelle, auch keine besetzte Metastelle (zu NH_2) enthalten.

Von bekannten Aminen entspricht diesen Bedingungen nur: Anilin, o Toluidin und Xylidin $\overset{1}{N}H_2 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{6}{C}H_3$.

Mit metasubstituirten Aminen lassen sich jedoch auf dem Wege der Benzhydrolcondensation Farbstoffe der Rosanilinreihe darstellen.

Rosanilinbase (*28*),

$C_{20}H_{21}N_3O$.

Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen, an der Luft sich rothfärbenden Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, noch leichter in Alkohol. In Aether ist es schwer löslich.

Rosanilin vermag beim Kochen mit verdünnter Salmiaklösung das Ammoniak auszutreiben, andererseits fällt Ammoniak in der Kälte aus einer Lösung seiner Salze die Base.

Für seine Darstellung kocht man das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Kalk oder Aetznatron und viel Wasser. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Base in fast farblosen, an der Luft bräunlich werdenden Blättchen aus. Erhitzt man Rosanilin mit Wasser auf 235°, so entsteht Phenol, Ammoniak und eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$ und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ (*25*).

Bei 270° entsteht Ammoniak, Phenol und Dioxybenzophenon (*26*). $HOC_6H_4COC_6H_4HO$ (?). Durch 14tägiges Kochen mit Salzsäure wird es, ebenso wie Pararosanilin, in das p Diamidobenzophenon übergeführt.

Die Salze (*24*) des Rosanilins entstehen wie beim Pararosanilin unter Wasseraustritt. Die einsäurigen sind intensiv roth gefärbt, die zweisäurigen gelbbraun (*24*). Durch salpetrige Säure werden die Salze analog dem Pararosanilin in die einer tertiären Diazoverbindung übergeführt (*12*).

Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HCl$. Grössere grünglänzende Oktaeder oder rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Leicht in Alkohol. Nach Rosenstiehl entsteht durch Behandlung des Rosanilins mit gasförmiger Salzsäure ein Tetrachlorhydrat desselben.

$C_{20}H_{19}N_3(HCl)_3$. Braungelbe Nadeln, leicht löslich. Wird durch Wasser, sowie durch eine Temperatur von 100° zersetzt.

Platinsalz, $(C_{20}H_{20}N_3Cl)_2(PtCl_4)_3$.

Bromhydrat, $C_{20}H_{19}N_3HBr$, schwerlöslich.

Sulfat, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2SO_4$. Grünglänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Acetat, $C_{20}H_{19}N_3C_2H_4O_2$. Grosse grüne Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Pikrat, $C_{20}H_{19}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Tannat bildet einen in Wasser unlöslichen rothen Niederschlag.

Rosanilin und Pararosanilin bilden mit schwefliger Säure und Alkalibisulfiten farblose, leicht zersetzliche Verbindungen. Durch Einwirkung von Aldehyden auf diese Körper werden eigenthümliche violette Farbstoffe gebildet. (Reaktion auf Aldehyde) (*29*).

Rosanilinsulfosäure (*30*).

(Säurefuchsin, Fuchsin S.)

Durch Einwirkung von starker rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° entsteht eine Sulfosäure desselben, wahrscheinlich eine Disulfosäure. Dieselbe ist intensiv roth gefärbt und die Lösung derselben wird nicht, wie es beim Fuchsin der Fall ist, durch einen Säureüberschuss gelb gefärbt. Die neutralen Salze, welche die Säure mit Alkali- und anderen Metallen bildet, sind farblos; die sauren Salze roth gefärbt, beide in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallirbar. Aus der Färbung der Säure, sowie aus der Farblosigkeit der Salze lässt sich der Schluss ziehen, dass in der

freien Säure zwischen der Sulfogruppe und Amidogruppe eine Art von Salzbildung stattfindet, und dass die farblosen Salze analog der Rosanilinbase die Carbinolgruppe enthalten.

Die Rosanilinsulfosäure färbt Wolle und Seide in saurem Bade und findet in der Färberei starke Verwendung.

Sie ist namentlich wegen ihres hohen Egalisationsvermögens geschätzt. Ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien ist aber ein Nachtheil, welcher sie für viele Zwecke unbrauchbar macht.

Tetrabromrosanilin (*31*).

Durch Behandeln von Rosanilin mit Brom. Base farblos, Salze violett.

Ueber die von Hofmann untersuchten Methylderivate des Rosanilins herrscht in Folge der Arbeiten von E. und O. Fischer u. A. augenblicklich eine gewisse Unklarheit.

Wenn das Methylgrün Heptamethylpararosanilin ist, so wäre das Jodgrün nicht Penta-, sondern Heptamethylrosanilin und das daraus durch Erhitzen entstehende Violett Hexamethylrosanilin. Doch lassen die von Hofmann gefundenen analytischen Zahlen diese Annahme kaum zu. Wir führen nun für diese Körper vorläufig die älteren Formeln an, in der Voraussicht, dass weitere Untersuchungen den wahren Sachverhalt feststellen werden.

Trimethylrosanilin (*28*) $C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$.

Das Jodhydrat, $C_{23}H_{26}N_3J$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist. Violetter, in Wasser schwer löslicher Farbstoff.

Tetramethylrosanilin (*28*), $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3O$.

Das Jodür, $C_{24}H_{28}N_3J$. Entsteht durch Erhitzen des Jodmethylats (Jodgrüns) auf 120°, lange blauviolette Nadeln.

Pentamethylrosanilin (*32*) (Jodgrün).

Das Jodür, $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3JCH_3J + H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100°. Es wird auf ähnliche Weise, wie beim Methylgrün angegeben, von noch vorhandenem Violett getrennt.

Das Jodür bildet in Wasser leicht lösliche, metallglänzende Prismen, bei 100—120° scheidet es Jodmethyl ab und verwandelt sich in das violette Tetramethylrosanilin.

Das Zinkdoppelsalz, $C_{25}H_{31}N_3Cl_2ZnCl_2$, bildet grosse grüne Krystalle. Die Lösung wird durch Säure gelbbraun. $C_{25}H_{31}N_3Cl_2PtCl_4$, brauner Niederschlag.

Pikrat, $C_{25}H_{29}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$. Kupferglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Prismen.

Das Jodgrün fand vor der Entdeckung des Methylgrüns als Farbstoff starke Verwendung.

Hexamethylrosanilin (*32*). Das Jodür, $C_{20}H_{14}(CH_3)_6N_3J$, entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Octomethylleukanilin beim Erhitzen des Jodgrüns mit Holzgeist im Rohr auf 100°. Braungrüne Nadeln. Violetter Farbstoff, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Triäthylrosanilin (*28*) $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_3N_3O$. Hofmann's Violett.

Das Jodür entsteht durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodäthyl und Alkohol.

$C_{26}H_{35}N_3J_2$, grünglänzende Nadeln. Löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Früher in grossen Mengen dargestellter Farbstoff.

Tetraäthylrosanilin (*28*), Jodid:

$$C_{20}H_{16}(C_2H_5)_4N_3J.$$

Tribenzylrosanilinjodmethylat,

$$C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3CH_3N_3J.$$

Beim Behandeln von Rosanilin mit Benzylchlorid, Jodmethyl und Holzgeist. Grüne Nadeln, unlöslich in Wasser (*33*).

Acetylrosanilin (*34*), $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid.

Löslich in Alkohol mit rother Farbe. Bildet violette Salze.

Triacetylrosanilin (*35*)

$C_{20}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$, und

Tribenzoylrosanilin (*35*)

$C_{20}H_{16}N_3(C_7H_5O)_3$,

entstehen durch Einwirkung von Acetylchlorid resp. Benzoylchlorid. Sie sind farblos, besitzen basische Eigenschaften und bilden orangefarbige Salze.

Verbindungen des Rosanilins mit Aldehyden siehe H. Schiff, Ann. 140, pag. 101.

Bei der Darstellung des Rosanilins im Grossen, bei Anwendung des einen oder andern der hier angeführten Oxydationsverfahren ist die erzielte Ausbeute eine sehr schlechte. Es werden selten mehr als 35% von dem angewandten Basengemisch an krystallisirtem Fuchsin erhalten. Im Uebrigen entstehen reichliche Mengen von Nebenprodukten, welche bis jetzt noch wenig studirt sind. Als steter Begleiter des Rosanilins tritt das Chrysanilin (s. unten) in geringen Mengen auf. Ausserdem entstehen verschiedene violette und blauschwarze Produkte, welche theils in Wasser, theils in Alkohol löslich, während andere in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Zum Theil gehen solche Körper beim Auslaugen des Fuchsins in Lösung und bleiben dann in den Mutterlaugen des letzteren.

Bei weitem der grösste Theil findet sich jedoch in den sehr reichlichen, unlöslichen Rückständen.

Aus letzteren haben Girard, de Laire (*36*) und Chappotot drei Basen isolirt, welche sie als Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$, und Chrysotoluidin, $C_{21}H_{21}N_3$, bezeichnen.

Violanilin dürfte vielleicht mit dem einfachsten Indulin, Chrysotoluidin mit Chrysanilin identisch sein.

Für obige Formeln fehlen übrigens genügende analytische Belege, und es erscheint zweifelhaft, ob die untersuchten Produkte reine chemische Individuen gewesen sind.

Produkte der Indulinreihe scheinen übrigens auch in den Rückständen der Fuchsinbereitung vorzukommen (s. Induline).

Anilinblau (*37*).

Behandelt man Rosanilin in Gegenwart gewisser organischer Säuren bei einer Temperatur von ca. 180° mit überschüssigem Anilin, so treten Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül substituirend ein, während die Amidogruppe des Anilins in Form von Ammoniak austritt. Je nach der Zahl der eintretenden Phenylgruppen sind die entstehenden Verbindungen violett oder rein blau gefärbt. Bis jetzt hat man nicht mehr als drei Phenylgruppen in das Rosanilinmolekül einführen können.

Von den erwähnten organischen Säuren hat man in der Technik Essigsäure, Benzoësäure oder auch wohl Stearinsäure angewandt. Gegenwärtig kommt jedoch ausschliesslich nur noch Benzoësäure

NEW YORK MEM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

zur Verwendung, da der Blaubildungsprocess mit derselben am glattesten verläuft, und man nur mit ihrer Hilfe im Stande ist, ein reines (grünstichiges) Blau zu erzeugen. Die Rolle, welche diese Säuren spielen, ist bis jetzt noch keineswegs aufgeklärt. Rosanilin ohne Anwendung organischer Säuren bildet mit Anilin kein Blau, wohl aber entsteht ein solches beim Erhitzen desselben mit Paratoluidin[1]). Zur Einleitung des Blaubildungsprocesses ist nur eine sehr geringe Menge Benzoësäure nöthig, doch verläuft derselbe unter Anwendung einer grösseren Menge glatter und schneller. Die Benzoësäure findet sich nach beendigtem Process unverändert wieder, und kann aus der Schmelze mit geringem Verlust durch Alkalilauge ausgezogen werden.

Beim Blaubildungsprocess ist die Menge des angewandten Anilins von grossem Einfluss. Mit einem grossen Anilinüberschuss verläuft die Phenylirung schneller und vollständiger als mit einer geringeren Menge dieser Base. Man wird also für die Darstellung reinen Triphenylrosanilins (grünstichigen Blaus) einen möglichst grossen Anilinüberschuss (bis zum Zehnfachen der theoretischen Menge) und eine verhältnissmässig bedeutende Menge Benzoësäure anwenden müssen. Da die höheren Homologe des Anilins (namentlich Orthotoluidin) meistens weniger rein blaue (rothstichige) Derivate bilden, wird für die Blaufabrikation nur das reinste Anilin angewandt. Man verlangt von dem gegenwärtig in den Handel kommenden „Anilin für Blau", dass es innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, also fast chemisch reines Anilin sei. Zur Erzeugung rothstichigen Blaus werden geringere Quantitäten von Benzoësäure und Anilin, und auch wohl weniger reine Anilinöle angewandt.

Hauptbedingung für die Herstellung eines reinen Blaus ist die einheitliche Beschaffenheit der benutzten Rosanilinbase. Besteht diese aus einem Gemenge von Homologen, z. B. Pararosanilin und dem gewöhnlichen Rosanilin, so beobachtet man eine ungleiche Phenylirung beider Basen. Das Pararosanilin phenylirt sich schneller, als sein Homologes. Treibt man aber den Process bis zur voll-

[1]) Da diese Thatsache angezweifelt wird, bemerke ich, dass sie nicht eigner Beobachtung, sondern der Tradition entsprossen ist. Es hat eine französische Fabrik vor Anwendung der organischen Säuren nach diesem Verfahren Blau hergestellt. Möglich ist jedoch, dass das benutzte feste Toluidin aus dem Rohprodukt in Form des Acetylderivats abgeschieden war und deshalb kleine Mengen von Essigsäure enthielt. Der Verf.

ständigen Phenylirung des Letzteren, so wird das früher gebildete Triphenylpararosanilin mittlerweile schon theilweise zersetzt sein. Man wird also aus einem solchen Gemisch schwerlich ein gutes Blau erzielen.

Die Ausführung des Blauprocesses im Grossen ist etwa folgende: Man bringt in einen eisernen, mit Rührer und Destillationsvorrichtung versehenen Kessel das betreffende Gemisch von Rosanilinbase, Benzoësäure und Anilin, und erhitzt bis auf die Siedetemperatur des Letzteren. Da das gebildete Blau in der Schmelze in Form seiner farblosen Base enthalten ist, kann man die fortschreitende Blaubildung aus derselben nicht direkt beobachten.

Man übersättigt deshalb von Zeit zu Zeit eine herausgenommene Probe mit essigsäurehaltigem Alkohol und unterbricht die Operation, sobald die gewünschte Nuance erreicht ist. Ein zu langes Erhitzen bewirkt eine theilweise Zerstörung des Farbstoffes. Der Process dauert je nach der Natur der darzustellenden Blaumarke zwei bis vier Stunden.

Sättigt man die erhaltene Blauschmelze theilweise mit concentrirter Salzsäure ab, so krystallisirt das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins in fast chemisch reinem Zustande aus, während die concentrirte Lösung von Anilin in salzsaurem Anilin die meisten Verunreinigungen zurückhält. Letztere werden durch völliges Absättigen mit verdünnter Salzsäure gefällt, und finden als „Abfallblau" Verwendung. Diese Methode hat jetzt ganz allgemein die früher übliche Reinigung des Blaus mit Weingeist verdrängt.

Die niedriger phenylirten Rosaniline lösen sich in Alkohol leicht, das Triphenylrosanilin dagegen sehr schwer.

Die Zahl der in den Handel kommenden Blaumarken ist eine sehr grosse, da hier einerseits der Grad der Phenylirung, andererseits die Anzahl der Sulforeste, welche zur Erzeugung des wasserlöslichen Blaus in die verschiedenen Phenylrosaniline eingeführt werden, eine Rolle spielen. Einige derselben werden auch aus den oben erwähnten Abfallprodukten gewonnen.

I. *Monophenylrosanilin*, $C_{20}H_{20}N_3(C_6H_5)O$.

Chlorhydrat, bronzeglänzende Krystalle, in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslich (*39*).

II. *Diphenylrosanilin*, $C_{20}H_{19}N_3(C_6H_5)_2O$.

Salze blauviolett (*28*, *38*).

III. *Triphenylrosanilin, Anilinblau,* $C_{20}H_{18}N_3(C_6H_5)_3O$.

Die Base ist farblos und in Alkohol leicht löslich (*37*, *38*, *28*).

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3HCl$, welches technisch durch Erhitzen von Rosanilinbase mit Benzoësäure und Anilin und partielle Fällung mit Salzsäure aus dieser Schmelze (s. oben) gewonnen wird, bildet grünschillernde Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich wenig in heissem Alkohol lösen. Anilin löst das Salz etwas leichter. Die alkoholische Lösung ist rein blau gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Triphenylrosanilinsalze mit brauner Farbe. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des wasserlöslichen Blaus, und findet hie und da als „Spritblau" Verwendung.

Das Sulfat, $[C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3]_2H_2SO_4$, ist in Alkohol fast unlöslich.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins (*40*).

Während das Rosanilin nur schwierig durch Behandlung mit stärkster rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt wird, geht die Bildung der Sulfosäure des Anilinblaus mit viel grösserer Leichtigkeit von statten. Es genügt eine kurze Einwirkung von englischer Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung, um die Monosulfosäure zu bilden. Bei energischer Einwirkung treten zwei, drei, ja sogar vier Sulforeste in das Molekül ein.

Aus diesem Verhalten lässt sich schliessen, dass die Schwefelsäurereste hier nicht in den Rosanilinkern, sondern dass sie in die substituirenden Phenylgruppen eingreifen.

Die Sulfosäuren sind sämmtlich amorph und zeigen die blaue Farbe der Triphenylrosanilinsalze. Die Salze der Säuren dagegen sind farblos und daher wohl, analog dem freien Triphenylrosanilin, Carbinolderivate.

Monosulfosäure, $C_{38}H_{30}N_3(HSO_3)$,

ist das erste Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Anilinblau. Die freie Säure ist ein im Wasser unlöslicher blauer, amorpher Niederschlag. Die Salze sind farblos oder nur schwach gefärbt, in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Natronsalz bildet das Alkaliblau des Handels.

Das Salz hat, abweichend von anderen Sulfosäuren, die Eigen-

schaft, sich aus schwach alkalischer Lösung auf der Wollen- und Seidenfaser zu fixiren.

Augenscheinlich ist es hier die basische Gruppe des Rosanilins, welche diese Fixirung veranlasst. Die direkt entstehende Färbung ist wenig intensiv, erst durch Behandlung mit verdünnter Säure (Aviviren) und dadurch bewirktes Freimachen der Sulfosäure erhält die Faser die werthvolle blaue Farbe. Das Alkaliblau kommt hauptsächlich in der Wollfärberei zur Verwendung.

Disulfosäure, $C_{38}H_{29}N_3(HSO_3)_2$,

entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf die vorige. Die Säure ist in reinem Wasser löslich, unlöslich jedoch in verdünnter Schwefelsäure, und wird daher noch aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefällt.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren blau, im trockenen Zustande kupferglänzend, die neutralen wenig gefärbt sind. Das saure Natronsalz bildet den, unter dem Namen „Wasserblau für Seide“ zur Verwendung kommenden Farbstoff.

Tri- und Tetrasulfosäure.

Entstehen durch längerere Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Sie unterscheiden sich von der Disulfosäure dadurch, dass sie aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nicht gefällt werden. Bei ihrer Darstellung wird deshalb die Schwefelsäure mit Kalk übersättigt, das lösliche Kalksalz vom niederfallenden Gyps getrennt und schliesslich in das Natronsalz verwandelt.

Das in den Handel kommende „Wasserblau für Baumwolle“ ist vermuthlich ein Gemenge beider Säuren oder von ihren sauren Natronsalzen.

Alle als „Wasserblau“ verwendeten Farbstoffe werden auf Wolle und Seide unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt. Baumwolle wird meist mit Alaun und Seife, oder auch mit Tannin und Brechweinstein gebeizt.

Aus dem Pararosanilin entsteht bei Behandlung mit Anilin und Benzoësäure ein Triphenylderivat, welches sich durch eine sehr reine grünstichige Nuance auszeichnet. Es findet neuerdings starke technische Verwendung und scheint das Diphenylaminblau fast verdrängt zu haben.

Homologe des Anilinblaus sind durch Einwirkung von Toluidinen auf Rosanilin unter analogen Bedingungen dargestellt worden. Dieselben besitzen meist eine rothstichige, trübe Nuance. Auch Naphtylrosaniline sind durch Einwirkung der Naphtylamine auf Rosanilin zu erhalten. Für die Farbenindustrie sind diese Körper ohne Bedeutung.

Diphenylaminblau (*73*).

Durch Erhitzen des Diphenylamins mit Sesquichlorkohlenstoff (C_2Cl_6) oder Oxalsäure entsteht ein blauer Farbstoff von sehr rein blauer Nuance.

Zur technischen Darstellung desselben erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin mit Oxalsäure längere Zeit auf 110—120°. Der entstandene Farbstoff, von welchem sich kaum mehr als 10 Procent des angewandten Diphenylamins bilden, wird durch successive Behandlung mit Alkohol, in welchem er fast unlöslich ist, gereinigt. Er kommt meistens in Form seiner höheren Sulfosäuren (Wasserblau) in den Handel und wird fast ausschliesslich in der Seide- und Baumwollfärberei angewandt.

Ob dieses Blau mit dem Triphenylpararosanilin identisch ist, wie es seiner Bildung gemäss zu vermuthen wäre, ist bis jetzt noch nicht festgestellt worden. Aehnliche, vielleicht mit dem Diphenylaminblau identische Körper entstehen durch Behandlung des Methyldiphenylamins mit Oxydationsmitteln, z. B. mit gechlorten Chinonen (*15*).

Ein anderes Blau wird durch Condensation von Diphenylamin mit Formaldehyd und Oxydation des gebildeten Diphenyldiamidodiphenylmethans mit Diphenylamin dargestellt.

Aldehydgrün.

Bei der Behandlung des Rosanilins mit Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure entsteht ein violetter Farbstoff von unbekannter Constitution, welcher durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung in einen schwefelhaltigen grünen Farbstoff übergeführt wird (*42*).

Man erhitzt für die Darstellung des Körpers ein Gemisch von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure, bis sich das Produkt mit

blauvioletter Farbe in Wasser löst und giesst dasselbe dann in eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Es scheidet sich viel Schwefel und mit diesem eine graue Substanz ab, während die filtrirte Lösung eine schöne grüne Farbe besitzt. Der grüne Körper lässt sich mit Chlorzink oder essigsaurem Natron fällen, im ersteren Falle wahrscheinlich in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, im zweiten in Form der freien Base. Auf Seide und Wolle färbt er sich nach Art der basischen Farbstoffe. Das Aldehydgrün fand vor Entdeckung des Jodgrüns in der Färberei eine ziemlich starke Verwendung. Es wurde in Form des Chlorzinkdoppelsalzes meist als Paste in den Handel gebracht oder in den Färbereien selbst dargestellt und als Lösung verwendet. Ausserdem wurde das Tannat, welches durch Fällen der Farbstofflösung mit Tannin erhalten wird, mit Essigsäure auf Kattune gedruckt und durch Dämpfen fixirt.

Nach Hofmann (*43*) besitzt das Aldehydgrün die Zusammensetzung $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Das Aldehydgrün bildet ein grünes, nicht krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber in schwefelsäurehaltigem Alkohol löst.

Das Aldehydgrün und das bei der Behandlung von Rosanilin mit Aldehyd entstehende Violett sind neuerdings Gegenstand mehrerer wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen. Gattermann und Wichmann (*74*) hielten letzteren Körper für ein Chinaldinderivat. v. Miller und Plöstel (*75*) widersprechen dieser Ansicht und halten diesen für ein Trialdol-Pararosanilin. Letztere Chemiker isolirten aus dem Aldehydgrün zwei Substanzen von verschiedenem Schwefelgehalt.

Bezüglich der von ihnen, sowie von Gattermann und Wichmann aufgestellten Constitutionsformeln sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Da die fraglichen Körper bisher nicht krystallisirt erhalten wurden, so muss selbst eine aus den Analysen berechnete Bruttoformel als zweifelhaft angesehen werden, um so zweifelhafter aber erscheint eine auf Grund derselben aufgestellte Constitutionsformel.

Wenn wir aus analogen Reaktionen Schlüsse ziehen wollten, könnte man die Bildung der Körper unter folgendem Gesichtspunkt betrachten:

Aldehyde erzeugen mit Rosanilin zunächst Anhydroaldehydbasen, welche, da sie den alkylirten Rosanilinen analog sind, eine

MIA MATH MTM LIBRARY
CHEM. FLDG. U. C

violette Farbe besitzen. Man könnte nun annehmen, dass Natriumthiosulfat oder Schwefelwasserstoff auf diese Körper eine ähnliche Wirkung ausüben, wie in den verschiedenen Phasen des Methylenblauprocesses und dass hier Thiosulfo- oder Merkaptangruppen entweder in den Kern oder in die Aldehydreste eintreten.

Bemerkenswerth ist, dass Formaldehyd mit Rosanilin zwar ein Violett, aber dieses mit Thiosulfat kein Grün zu bilden scheint.

Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe (*1*).

Vom Diphenylnapthylmethan leiten sich verschiedene Farbstoffe in ähnlicher Weise ab, wie die bisher beschriebenen vom Triphenylmethan. Solche Körper entstehen namentlich durch Einwirkung substituirter Naphtylamine auf Tetramethyldiamidobenzophenon unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

Statt des letzteren Körpers kann ebenfalls das daraus erhaltene Chlorid und das Benzhydrol angewandt werden. Der durch Einwirkung von Phenyl-αNaphtylamin auf diese Körper erhaltene Farbstoff kommt unter dem Namen Victoriablau in den Handel, er besitzt vermuthlich die Constitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C=C_{10}H_6=N-C_6H_5$$

und entsteht nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CO.C_6H_4N(CH_3)_2+C_{10}H_7NHC_6H_5=C_{33}H_{31}N_3+H_2O.$$

Wendet man statt des Naphtylphenylamins das pToluyl-αNaphtylamin $pC_7H_7NHC_{10}H_7$ an, so entsteht ein unter dem Namen Nachtblau zur Verwendung kommender Farbstoff.

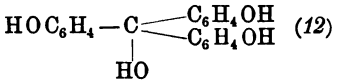
Victoriablau und Nachtblau kommen in Form ihrer Chlorhydrate in den Handel. Sie sind schön blaue wasserlösliche Farbstoffe, welche ähnlich wie das Methylenblau die tannirte Baumwolle färben, leider jedoch nur eine geringe Lichtbeständigkeit besitzen.

Sie zeigen im Allgemeinen die Reaktionen der Rosanilinfarbstoffe. Alkalien fällen daraus die röthlich braune Base, ein Säureüberschuss führt die blaue Farbe in Gelbbraun über.

B. Rosolsäurefarbstoffe.

Diese Farbstoffe stehen zu den Rosanilinfarbstoffen in naher Beziehung und sind gewissermassen als Rosaniline aufzufassen, in denen der Stickstoff durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt ist.

Die Rosolsäurefarbstoffe sind, analog den gefärbten Salzen des Rosanilins, Anhydride eines Carbinols. So ist z. B. das Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, als Anhydrid eines unbekannten Trioxytriphenylcarbinols



(*12*)

aufzufassen.

Die Körper besitzen sämmtlich sauren Charakter und sind in freiem Zustande gelb gefärbt, während sich die Salze in Wasser mit prächtig rother Farbe lösen. Da sie sich auf die Zeugfaser nur unvollkommen fixiren lassen, sind sie für die Färberei fast ohne Bedeutung, und finden nur in Form ihrer Lacke in der Tapeten- und Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure,

$(HOC_6H_4)_2=C=C_6H_4=O$ (*12*).

Das Aurin bildet sich durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure (*44*) auf 120—130°, ferner durch Erhitzen von Phenol mit Ameisensäure und Zinnchlorid (*45*), durch Kochen der Diazoverbindung des Pararosanilins mit Wasser (*12*), durch Erhitzen von Dioxybenzophenonchlorid (*46*) mit Phenol und durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (*47*)[1]). Für seine Darstellung erhitzt man 6 Th. Phenol mit 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. entwässerter Oxalsäure etwa 24 Stunden auf 120—130°, kocht wiederholt mit Wasser aus, löst den Rückstand in heissem Alkohol, leitet Ammoniak ein und kocht den entstandenen Niederschlag mit Essigsäure (*48*) oder Salzsäure.

Vergleiche ferner (*49*).

Das Aurin bildet dunkelrothe, rhombische Krystalle oder grünglänzende, rothe Nadeln. Es ist nicht schmelzbar. Es löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol und Eisessig, mit fuchsinrother Farbe

[1]) Nach unseren heutigen Anschauungen wäre eine Bildung von Pararosolsäure auf letzterem Wege nicht möglich. Entweder muss hier ein in Ortho hydroxylirter isomerer Körper entstanden sein, oder der angewandte Salicylaldehyd war mit Paraoxybenzaldehyd verunreinigt. Der Verf.

in Alkalien. Mit Alkalibisulfiten bildet es farblose, leicht lösliche Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden.

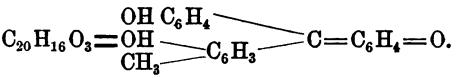
$KHSO_3C_{19}H_{14}O_3$, farblose Täfelchen.

Mit Salzsäure bildet das Aurin sehr lose Verbindungen.

Durch Reduktionsmittel wird es in Leukoaurin, $C_{19}H_{16}O_3$, (Trioxytriphenylmethan) übergeführt. Wässriges Ammoniak verwandelt es bei 120° in Pararosanilin (*13*).

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Phenol und Dioxybenzophenon. Nebenprodukte bei der Aurindarstellung: siehe die Originalabhandlungen (*49*).

Rosolsäure,



Entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit Wasser (*50*), ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure (*49*).

Vermuthlich ist die von Runge (*51*) im Jahre 1834 aus den Destillationsrückständen des rohen Phenols dargestellte „Rosolsäure" mit der hier behandelten identisch.

Die Rosolsäure bildet unschmelzbare, grünglänzende Krystalle. Sie ist fast unlöslich in Wasser und löst sich ziemlich leicht mit orangegelber Farbe in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe. Verbindet sich mit Bisulfiten zu farblosen, löslichen Körpern und zeigt im Uebrigen das Verhalten des Aurins. Durch Reduktionsmittel wird sie in Trioxydiphenyltoluylmethan, $C_{20}H_{18}O_3$ (Leukorosolsäure), übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt die Rosolsäure in Dioxyphenyltolylketon und Phenol (*31*).

Vom Aurin leiten sich zwei Produkte ab, welche unter dem Namen des „rothen Corallin (*52*) oder Päonin" und „Azulin" (*53*) technische Verwendung gefunden haben.

Ersterer Körper entsteht beim Erhitzen des rohen Aurins mit Ammoniak unter Druck, und ist vermuthlich ein Zwischenprodukt zwischen Aurin und Pararosanilin, in welchem Hydroxyle durch Amidogruppen ersetzt sind.

Das Azulin dagegen, welches durch Einwirkung von Anilin auf Aurin entsteht, dürfte ein theilweise durch Anilinreste substituirtes

Aurin, vielleicht sogar unreines Triphenylazoanilin sein. Vor Entdeckung des Anilinblaus hat dasselbe ziemlich starke Verwendung gefunden.

Pittakall (Eupittonsäure).

Im Jahre 1835 beobachtete Reichenbach (*54*), dass gewisse Fraktionen des Buchenholzkreosots beim Behandeln mit Barytwasser an der Luft einen blauen Farbstoff bilden.

Die Bildung ähnlicher Produkte wurde neuerdings von Grätzel beobachtet, was Liebermann und später A. W. Hofmann zur Untersuchung derselben veranlasste.

Liebermann legte einem von ihm untersuchten Farbstoff, dessen Identität mit dem Pittakall Reichenbach's nicht völlig erwiesen wurde, den Namen Eupitton oder Eupittonsäure (*55*) bei. Durch spätere Untersuchungen von Hofmann (*56*) wurde die Constitution und die Bildungsweise des Körpers aufgeklärt.

Eupittonsäure, Hexaoxymethylaurin (*55*),

$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$.

Entsteht durch Einwirkung von Kohlenstoffsesquichlorid (C_2Cl_6) auf eine Lösung von 2 Mol. Pyrogalloldimethyläther und 1 Mol. Methylpyrogalloldimethyläther in alkoholischer Kalilauge bei 160—170°, sowie durch Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung beider Aether (*56*).

Die Eupittonsäure bildet orangegelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet Salze, deren Lösungen blau gefärbt sind. Dieselben werden durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Mit Schwermetallen (Pb, Sn) bildet sie blaue, schwer lösliche Lacke. Mit Säuren geht sie, analog den Rosolsäuren, lose Verbindungen ein.

Dimethyläther (*56*), $C_{25}H_{24}O_9(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natronsalz. Goldgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (*56*), $C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmelzp. 202°.

Diacetat (*56*), $C_{25}H_{24}(C_2H_3O)_2O_9$. Gelbe, bei 265° schmelzende Nadeln. Durch Oxydation des Pyrogalloldiäthyläthers mit Methyl-

pyrogalloldimethyläther entsteht das der Eupittonsäure analoge Tetraoxyäthyl-Dioxymethylaurin (*56*):

$$C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3.$$

Dieser Körper bildet ziegelrothe, in Aether lösliche Nadeln.

Hexaoxymethyl-Pararosanilin (*56*),

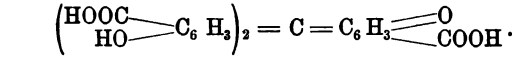
$$C_{25}H_{31}N_3O_7 = C_{19}H_{13}(OCH_3)_6N_3O.$$

Entsteht, wenn die Eupittonsäure einige Stunden mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf 160—170° erhitzt wird. Die Bildung dieses Körpers ist der Umwandlung des Aurins in Pararosanilin analog. Die entstehende Base bildet haarfeine, farblose Nadeln, welche sich an der Luft schnell blau färben. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabspaltung in Eupittonsäure zurückverwandelt.

Die einsäurigen Salze dieser Base sind blau, die mehrsäurigen (dreisäurigen?) gelblich gefärbt. Eine technische Verwendung scheinen die Eupittonsäurefarbstoffe bisher nicht gefunden zu haben.

Aurin-Tricarbonsäure (*76*).

Aurin-Tricarbonsäure und deren Homologe werden nach einem von Sandmeyer entdeckten Verfahren durch Condensation von Salicylsäure mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung und gleichzeitige Oxydation dargestellt. Sie kommen unter dem Namen „Chromviolett" als Druckfarbstoff zur Verwendung. Bei der Bildung der Aurin-Tricarbonsäure werden drei Salicylsäurereste durch den Formaldehydkohlenstoff verkettet und der entstehende Körper entspricht offenbar der Formel:



Als Oxydationsmittel wird salpetrige Säure angewendet, und da diese in schwefelsaurer Lösung auf Methylalkohol unter Bildung von Formaldehyd einwirkt, so entsteht der Farbstoff auch, wenn man Salicylsäure mit einem Gemisch von Methylalkohol, concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit erwärmt.

Die Farbstoffe erzeugen auf Chrombeize röthlich violette Nuancen und zeichnen sich durch grosse Seifenechtheit aus. Sie haben hauptsächlich in der Kattundruckerei Verwendung gefunden.

Vergleiche auch N. Caro. (*77*).

Farbstoffe aus Benzotrichlorid und Phenolen.

Benzotrichlorid wirkt nach Döbner (*57*) auf Phenole in ähnlicher Weise wie auf Dimethylanilin. Die hier entstehenden Farbstoffe sind der Rosolsäure in ihrer Constitution verwandt, Derivate des Triphenylmethans, und enthalten ein mit dem Methankohlenstoff und einem Benzolkern gebundenes Sauerstoffatom. Sie sind jedoch durchweg nur in zwei Benzolkernen durch sauerstoffhaltige Radikale substituirt, während das dritte Benzol frei ist.

Der erste Repräsentant dieser Klasse entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Benzotrichlorid und wird von Döbner als Benzaurin bezeichnet. Das Benzaurin steht zum Dioxytriphenylmethan in derselben Beziehung, wie das Aurin zum Trioxytriphenylmethan. Seine Constitutionsformel ist demnach folgende:

$$C_6H_5 - C\begin{cases} C_6H_4HO \\ C_6H_4=O \end{cases}.$$

Das Benzaurin bildet harte, metallglänzende Krusten, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Alkalien lösen es mit violetter Farbe, Säuren fällen es daraus in Form von gelben Flocken. Mit Alkalibisulfiten bildet es, analog den Rosolsäurefarbstoffen, eine in Wasser lösliche Verbindung.

Durch Reduktion wird es in Dioxytriphenylmethan übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln (Schmelzpunkt 161°) krystallisirt. Das Benzaurin färbt in saurem Bade Wolle und Seide gelb.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Resorcin (*57*) entsteht ein analoger Körper, das Resorcinbenzeïn, $C_{19}H_{14}O_4$. Durch Brom wird dasselbe in das Tetrabromderivat übergeführt, welches Seide mit eosinartiger Nuance färbt.

Eine technische Verwendung haben alle diese Farbstoffe bis jetzt nicht gefunden. Dagegen wurde der aus Benzotrichlorid und Pyrogallol dargestellte Farbstoff, welcher beizenziehende Eigenschaften besitzt, unter dem Namen Anthracenviolett in den Handel gebracht.

Durch Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure entsteht nach Baeyer (*58*) ein gelber Farbstoff, welcher vielleicht

zu den Xanthonen gehört. Nach Claus und Andreae (*59*) besitzt derselbe die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_4$. Gukassianz (*60*) erhielt in derselben Reaktion zwei Körper, denen er beiden die Formel $C_{14}H_8O_5$ zuertheilt.

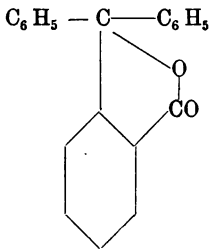
J. Rosicki (*61*) erhielt aus dem Resorcin durch Erhitzen mit Isobernsteinsäure und Schwefelsäure einen Farbstoff, den er Resorcinisosuccineïn nennt.

Derselbe besitzt die Zusammensetzung des Brasilëins, $C_{16}H_{14}O_5$, und ist in seinen Eigenschaften diesem ähnlich. (?)

C. Phtaleïne.

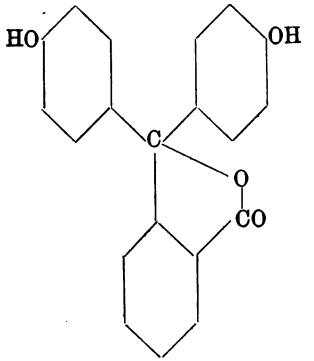
Lässt man gewisse Phenole auf Phtalsäureanhydrid einwirken, so treten für ein Sauerstoffatom der Carbonylgruppe zwei einwerthige Phenolreste unter Ablösung der Parawasserstoffe an das Kohlenstoffatom, und es entstehen Körper, welche als Derivate des inneren Anhydrids der Triphenylcarbinol-Orthocarbonsäure aufgefaset werden müssen.

Dieses Anhydrid, das Phtalophenon:

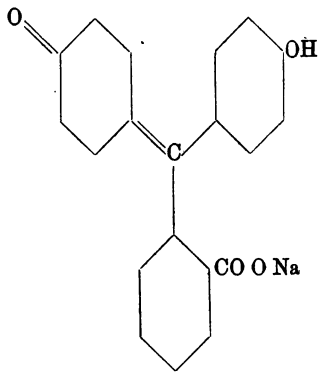


bildet sich, wenn man Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium auf das Chlorid der Phtalsäure einwirken lässt.

Weder das Phtalophenon, noch seine aus den Phenolen entstehenden einfachen Hydroxylderivate sind gefärbt. Letztere bilden jedoch intensiv gefärbte Salze. Es ist kaum anzunehmen, dass hier der Laktonring die Färbung bedingt, es liegen vielmehr eine Reihe von Thatsachen vor, welche zu dem Schluss führen, dass in diesen gefärbten Salzen der Laktonring gelöst und ein Hydroxyl in ein chinonartiges Sauerstoffatom übergegangen ist. Das nachstehende Schema verdeutlicht diese Umlagerung.



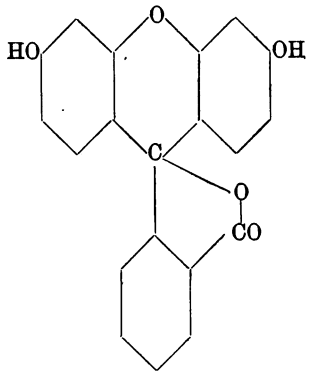
Phenolphtaleïn



Phenolphtaleïnnatrium.

Die Phenolphtaleïne stellen sich in Form ihrer Salze somit den Rosolsäurefarbstoffen an die Seite und das gewöhnliche Phenolphtaleïn kann als Carbonsäure des Benzaurins aufgefasst werden.

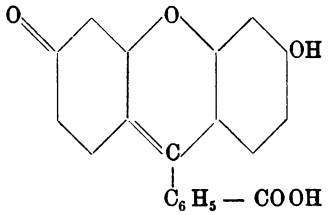
Anders ist das Verhalten der Phtaleïne von mehrwerthigen Phenolen, welche zwei Hydroxyle in Metastellung enthalten. Wie bei andern, ähnlich constituirten Di- und Triphenylmethanderivaten (Rosamin, Pyronin) findet hier eine Anhydrisation zwischen zwei zum Methankohlenstoff in Ortho stehenden Hydroxylen statt. Dieselben sind als Derivate des Fluorans (Orthophenolphtaleïnanhydrids, siehe unten) aufzufassen. Ein klassisches Beispiel ist das Fluoresceïn[1]), das Anhydrid des Resorcinphtaleïns:



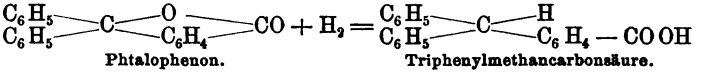
[1]) Die Stellung der Hydroxyle in den Phtaleïnen speciell im Fluoresceïn wurde schon in der ersten Auflage dieses Buches [Seite 117 (Er-

MIN KARR MIN LIBRARY
OHRR. BLDG. U. C

Der hier entstehende neue sechsgliedrige Ring ist dem in den Xanthonen enthaltenen analog und wirkt hier offenbar als Chromophor. Wie die Xanthone, besitzt das Fluoresceïn eine gelbe Färbung. Auch den Salzen des Fluoresceïns kommt wohl diese Constitution zu. Anders aber ist es bei den bromirten Fluoresceïnen (Eosinen) und den Rhodaminen (siehe unten). Diese Körper besitzen eine rothe Farbe; sie sind offenbar den Phenolphtaleïnsalzen analog constituirt, entsprechen also dem tautomeren Fluoresceïn:



Eine ähnliche Constitution dürfte wohl beim Galleïn anzunehmen sein. Die Phtaleïne gehen durch Reduktion in die Phtaline über. Auch hierbei wird der Laktonring gelöst. Die Phtaline sind Derivate der Triphenylmethancarbonsäure.

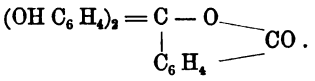


Phtalophenon. Triphenylmethancarbonsäure.

Die meisten Phtaleïne werden durch energische Wasserentziehung unter Abspaltung eines Phenolmoleküls in Derivate des Anthrachinons übergeführt (62).

Von den zahlreichen Pthaleïnen sind im Vorstehenden nur diejenigen berücksichtigt, welche als Farbstoffe von Wichtigkeit sind oder ein theoretisches Interesse beanspruchen.

Phenolphtaleïn (*62*) (Dioxyphtalophenon)



Entsteht aus Phenol und Phtalsäureanhydrid unter dem wasserentziehenden Einfluss concentrirter Schwefelsäure. Das freie Phtaleïn bildet farblose gegen 250° schmelzende Krystalle, löst sich in Al-

schienen Oktober 1888, Druckjahr 1889) richtig angegeben und bald darauf von R. Maier bewiesen.

kalien mit rother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder farblos abgeschieden. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert das Phenolphtaleïn Benzoësäure und Dioxybenzophenon.

Auf der oben erwähnten Farbenveränderung durch Alkalien (freie oder kohlensaure, aber nicht doppeltkohlensaure) beruht die Anwendung des Phtaleïns als Indikator beim Titriren.

Wie oben (Seite 147) bemerkt, muss in den gefärbten Salzen des Phenolphthaleïns eine Spaltung des Laktonringes angenommen werden. Wie Friedländer zeigte, entsteht aus diesen durch Behandlung mit Hydroxylamin ein Oxim, eine Thatsache, welche deutlich für die Chinonnatur des Körpers spricht.

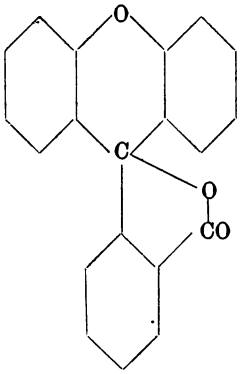
Tetranitrophenolphtaleïn (*78*).

Entsteht durch Behandlung von Phenolphtaleïn (in schwefelsaurer Lösung) mit Salpetersäure. Schmelzpunkt 244°.

Das Natriumsalz kommt unter dem Namen „Aurotin“ als Farbstoff in den Handel. Es färbt Wolle im sauren Bade direkt gelb, fixirt sich aber auch auf Chrom und Thonerdebeize.

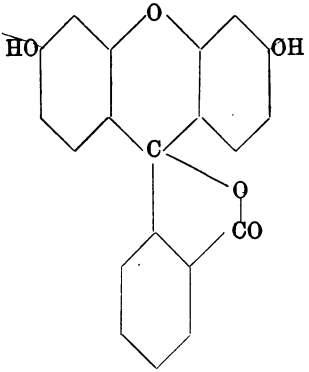
Fluoran (*79—80*).

Bei der Darstellung des Phenolphtaleïns entsteht in kleinen Mengen ein Körper, welcher für das innere Phenolphtaleïnanhydrid gehalten wurde. Nach neueren Untersuchungen verdankt der Körper seine Entstehung einer gleichzeitig stattfindenden Orthocondensation. Der Phtalsäurerest tritt hier in die Orthostellung zu den Phenolhydroxylen und zwischen diesen findet eine innere Anhydrisation statt. Da der Körper die Muttersubstanz des Fluoresceïns ist, wurde für denselben von R. Meyer der Name „Fluoran“ vorgeschlagen. Das Fluoran besitzt die Constitution:



Es bildet farblose bei 180° schmelzende Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine starke gelbgrüne Fluorescenz.

Fluoresceïn.



(Dioxyfluoran, inneres Anhydrid des Resorcinphtaleïns).

Das Fluoresceïn entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 190—200°. Das Fluoresceïn ist das wichtigste Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung der Phtalsäurefarbstoffe. Es bildet im reinen Zustande in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche dunkelgelbe Krystalle. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich jedoch leicht in Alkalien zu einer gelbrothen, namentlich im verdünnten Zustande leuchtend

grün fluorescirenden Flüssigkeit. Durch Säuren wird es daraus als gelbes Pulver abgeschieden. Für die technische Darstellung des Körpers ist die Anwendung durchaus reiner Materialien nöthig, da ein unreines Fluoresceïn nur schwierig zu reinigen ist.

Durch Einwirkung von Dichlor- und Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf Resorcin entstehen entsprechend gechlorte Fluoresceïne. Diese sind durchaus verschieden von den durch direktes Chloriren des Fluoresceïns erhaltenen Körpern. Bei letzterer Operation tritt Chlor (ebenso wie Brom und Jod) stets in die Resorcinreste ein. Die mittels der gechlorten Phtalsäuren dargestellten Fluoresceïne bilden das Ausgangsmaterial für eine Reihe sehr schöner Phtaleïnfarbstoffe, welche E. Nölting in die Farbentechnik eingeführt hat.

Die gechlorten Fluoresceïne unterscheiden sich von dem chlorfreien Körper durch eine etwas röthlichere Farbe.

Eosin.

Wird Fluoresceïn mit Brom behandelt, so erfolgt die Substituirung des in den Resorcinresten enthaltenen Wasserstoffs durch Brom. Es können im Fluoresceïn vier Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden und das entstehende Produkt ist das Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8O_5Br_4$ (*63*).

Sowohl letzteres, als auch die niedrigeren Bromirungsprodukte des Fluoresceïns sind schön rothe Farbstoffe, und zwar ist die Nuance derselben um so gelblicher, je weniger, und um so bläulicher, je mehr Brom darin enthalten ist.

Das reine Tetrabromfluoresceïn (*63*) krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen. Es ist in Wasser fast unlöslich, bildet jedoch mit Alkalien leicht lösliche, zweibasische Salze, deren Lösung eine schön gelbe Fluorescenz zeigt.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung die Farbsäure in Form eines gelbrothen Niederschlags ab.

Essigsäure zersetzt die Salze nur unvollkommen. Mit Blei, Zinn, Thonerde etc. bildet es schön gefärbte, unlösliche Lacke.

Das Tetrabromfluoresceïn, sowie die niedrigeren Bromirungsstufen bilden in Form ihrer Natrium- und Kaliumsalze die verschiedenen im Handel vorkommenden Marken des „wasserlöslichen Eosins“.

Auf Wolle und Seide erzeugen sie im schwach sauren Bade prachtvoll rothe Nuancen. Die Seidenfärbungen zeichnen sich namentlich durch ihre eigenthümliche gelbrothe Fluorescenz aus.

Auch auf Chrombeize lassen sich die Eosine fixiren.

Die Eosinfarbstoffe wurden 1873 von H. Caro in die Farbentechnik eingeführt.

Bisher wurden die Eosine stets als einfache Derivate des Fluoresceïns angesehen, obwohl eine so auffällige Farbenveränderung wie sie letzterer Körper durch Einführung von Halogenen erleidet, fast ohne Analogie dasteht.

Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass dem Eosin, ähnlich wie den Salzen des Phenolphtaleïns, die tautomere Formel (siehe oben Seite 147) zukommt.

Die Stellung der Bromatome im Eosin ist bis jetzt nicht genau bekannt. Sicher ist nur, dass sie gleichmässig auf die beiden Kerne vertheilt sind.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam werden die Bromatome wieder durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht schliesslich durch Wasserstoffaddition das farblose Fluorescin, $C_{20}H_{14}O_5$, welches bei der Oxydation in Fluoresceïn übergeht. Durch Schmelzen mit Kali wird es in Phtalsäure und Dibromresorcin (*64*) gespalten.

Für die technische Bromirung des Fluoresceïns sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Man hat z. B. eine alkalische Fluoresceïnlösung mit einer Lösung des berechneten Broms in Alkali (Bromür-Bromat) gemischt, und alsdann durch Zusatz von Säure das Fluoresceïn und das Brom gleichzeitig in Freiheit gesetzt. Es scheint sich dieses Verfahren nicht bewährt zu haben, und man nimmt gegenwärtig das Bromiren allgemein in alkoholischer Lösung vor. Fluoresceïn wird in Weingeist möglichst fein suspendirt, dann das Brom allmählich hinzugefügt und schliesslich zum Sieden erhitzt. Um die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoffsäure auszunutzen, fügt man eine berechnete Menge von Kaliumchlorat (oder besser Natriumchlorat) hinzu, welches aus der Bromwasserstoffsäure wieder Brom frei macht. Auf diese Weise wird die Hälfte des Broms erspart, und es sind daher zur Erzeugung des Tetrabromfluoresceïns nur vier Bromatome nöthig, während unter den gewöhnlichen Bedingungen vier weitere Bromatome als Bromwasserstoffsäure austreten, mithin acht Bromatome verbraucht werden.

Aether der Eosine (*63*).

Die durch Behandeln der Eosinsalze (namentlich des Tetrabromfluoresceïnkaliums) mit Chlor oder Jodmethyl oder Bromäthyl erhaltenen Monomethyl- und Monoäthyläther bilden Farbstoffe, welche an Schönheit der Nuance die Eosine noch übertreffen und im Allgemeinen einen etwas bläulicheren Ton besitzen.

Technisch stellt man den Aethyläther meistens dar, indem man Fluoresceïn in Alkohol bromirt und dann die bromwasserstoffhaltige Lösung unter Druck erhitzt.

Da die Eosinäther noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren. Ihre Salze lösen sich weder in Wasser noch in absolutem Alkohol, mit ziemlicher Leichtigkeit jedoch in 50 proc. Weingeist. Die Lösung zeigt eine prachtvolle Fluorescenz.

Durch Alkalien werden sie leicht verseift. Ueber die muthmassliche Constitution gilt das beim Eosin gesagte.

Das Kaliumsalz des Monoäthyl-Tetrabromfluoresceïns,

$$C_{20}H_6Br_4O_5\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix},$$

bildet grössere, rubinrothe Krystalle, welche einen prachtvoll grünen Flächenschimmer zeigen.

Unter dem Namen „Spriteosin“ oder „Primerose á l'alcool“ finden die Eosinäther, namentlich der Aethyläther in Form des Natron- oder Kalisalzes, ziemlich starke Verwendung in der Seidenfärberei. Man löst sie für den Gebrauch in verdünntem Weingeist, und setzt die Lösung allmählich dem mit Essigsäure angesäuerten Färbebade zu.

Ausser den hier beschriebenen Körpern existiren noch farblose Aether des Eosins. Dieselben werden durch Erhitzen von Eosinsilber mit Alkyljodiden erhalten (*63*)[1]).

Jodderivate des Fluoresceïns.

Unter dem Handelsnamen „Erythrosin“ kommen die den Eosinen entsprechenden Jodderivate des Fluoresceïns (namentlich das Tetrajodfluoresceïn, $C_{20}H_8J_4O_5$), in Form ihrer Alkalisalze in den Handel.

[1]) Die Existenz solcher Verbindungen ist theoretisch nicht leicht erklärlich. Möglicherweise liegen hier hydrirte Verbindungen vor.

Sie sind in Wasser löslich, zeigen im Allgemeinen einen viel bläulicheren Ton als die entsprechenden Eosine und unterscheiden sich von diesen dadurch, dass ihre alkalischen Lösungen nicht fluoresciren.

Das Erythrosin, welches je nach seinem Jodgehalte in verschiedenen Marken in den Handel kommt, lässt sich in Form seines Thonerdelacks auf Baumwolle fixiren und findet deshalb in der Baumwollfärberei, ausserdem aber auch in der Papierfärberei eine ziemlich starke Verwendung.

Dinitrodibromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ (*62*).

Entsteht durch Behandlung des Dinitrofluoresceïns mit Brom, sowie durch Behandlung des Di- oder Tetrabromfluoresceïns mit Salpetersäure. Technisch wird es durch Behandeln des Dibromfluoresceïns mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung dargestellt. Das reine Dinitrodibromfluoresceïn bildet gelbe, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Nadeln. Es ist eine starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, deren Lösung nicht fluorescirt, im concentrirten Zustande gelb, im verdünnten rosenroth ist.

Das Natronsalz kommt unter dem Handelsnamen „Eosinscharlach", „Kaiserroth", „Safrosin" oder „Lutetienne" in den Handel.

Auf Wolle erzeugt der Farbstoff ein schönes, etwas blaustichiges Roth, mit gelben Farbstoffen giebt er schöne Scharlachtöne. Der Körper fand namentlich vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe Verwendung in der Wollfärberei. Seitdem hat seine Anwendung bedeutend abgenommen.

Tetrabromdichlorfluoresceïn,
$C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$, und

Tetrabromtetrachlorfluoresceïn,
$C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$.

Werden durch Bromiren der oben erwähnten Di- und Tetrachlorfluoresceïne (aus gechlorten Phtalsäuren und Resorsin) analog dem Eosin erhalten.

Die wasserlöslichen Alkalisalze dieser Säuren bilden die verschiedenen Marken des unter dem Namen „Phloxin“ in den Handel kommenden Farbstoffes.

Die Aethyläther derselben, welche analog den Eosinäthern in verdünntem Weingeist löslich sind, kommen unter dem Namen „Cyanosin“ zur Verwendung.

Die Tetrajodderivate des Di- und Tetrachlorfluoresceïns bilden den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Rose bengale“ zur Verwendung kommenden Produktes.

Alle diese, mit Hilfe der chlorirten Phtalsäuren dargestellten Farbstoffe zeichnen sich vor den entsprechenden Derivaten des gewöhnlichen Fluoresceïns durch eine viel blaustichigere, prachtvoll rosenrothe Nuance aus, und finden namentlich in der Seidenfärberei Verwendung. Von allen diesen Körpern besitzt das mittelst der Tetrachlorphtalsäure erhaltene Rose bengale die blaustichigste, das mit Hilfe der Dichlorphtalsäure erhaltene Phloxin die gelbstichigste Nuance.

Selbstverständlich lassen sich auch hier durch Einführung von mehr oder weniger Brom und Jod die Farbnuancen beliebig variiren. Die gechlorten Phtalsäuren sind zuerst von E. Nölting in die Farbenindustrie eingeführt worden.

Durch Behandeln mit Schwefelnatriumlösung geht das Dichlorfluoresceïn in eine schwefelhaltige Verbindung über. Vermuthlich wird hier der Ringsauerstoff durch Schwefel ersetzt.

Dieses geschwefelte Dichlorfluoresceïn geht beim Bromiren in einen bläulich rothen Farbstoff über, welcher unter dem Namen „Cyclamin“ Verwendung in der Seidenfärberei gefunden hat (*95*).

Rhodamin (*82*, *83*).

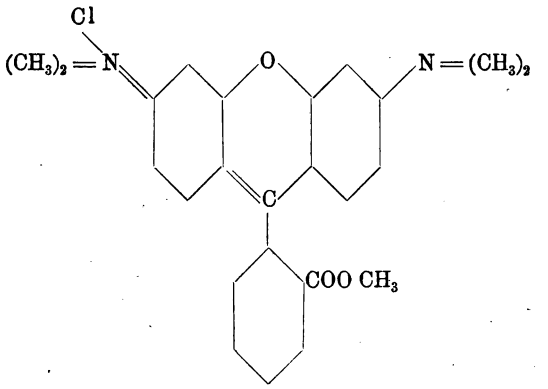
Die Phtaleïne des Metaamidophenols und seiner Derivate kommen unter obigem Namen als Farbstoffe zur Verwendung und zeichnen sich durch eine prachtvolle Nuance aus, welche die aller übrigen rothen Farbstoffe an Schönheit übertrifft.

Das Rhodamin des Handels scheint hauptsächlich das Phtaleïn des Diäthylmetaamidophenols zu sein. Metaamidophenol, sowie seine Alkylderivate condensiren sich mit Phtalsäureanhydrid nur bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Die Rhodamine werden ferner durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid (Dichlorfluoran) mit Dialkylaminen dargestellt.

Das Verhalten der Rhodamine zeigt deutlich, dass dieselben keine Derivate des Fluorans sind, dass sie mithin nicht den Laktonring, sondern die freie Carboxylgruppe enthalten.

Das Vorhandensein derselben lässt sich mit Leichtigkeit nachweisen. Die vierfach alkylirten Rhodamine lassen sich nämlich nochmals alkyliren, das entstehende Derivat ist keine Ammoniumverbindung, sondern ein durch Alkalien leicht verseifbarer Aether, welchem nur die nachstehende Formel zukommen kann:



Die Rhodamine werden dadurch als Orthocarbonsäuren der Rosamine (siehe oben Seite 118) charakterisirt.

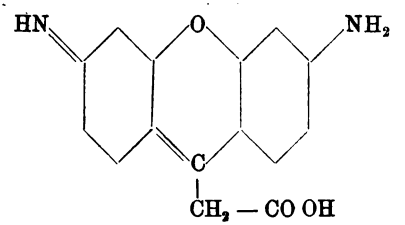
Abweichend von den übrigen Phtaleïnen zeigen die Rhodamine basische Eigenschaften. Sie bilden in Wasser lösliche Salze, aus denen Alkalien die Base nicht abscheiden. Ueberschüssige Mineralsäuren färben die Lösung gelb.

Die Nuance des Rhodamins ist ein prachtvolles Roth, welches auf Seide eine bisher nicht übertroffene Fluorescenz zeigt.

Benzylirte und phenylirte Rhodamine kommen in Form ihrer Sulfosäuren zur Verwendung.

Den Rhodaminen verwandte Körper werden durch Condensation alkylirter Metaamidophenole mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten (*84*).

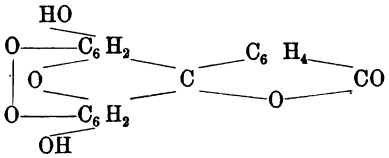
Offenbar enthalten dieselben statt des Phtalsäurerestes den Bernsteinsäurerest und das einfachste Bernsteinsäurerhodamin entspricht der Formel:



Die Bernsteinsäurerhodamine (Rhodamin S des Handels) besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle direkt anzufärben. Die Nuance ist ein schönes Roth.

Galleïn und Coeruleïn (*65*).

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$. Bei Einwirkung von Pyrogallol auf Phtalsäureanhydrid findet in erster Linie eine Condensation zu einem dem Fluoresceïn analogen Phtaleïnanhydrid statt, dasselbe erleidet jedoch gleichzeitig Oxydation durch den Luftsauerstoff und zwei Hydroxylgruppen gehen dabei in Chinonsauerstoff über. Dem so entstehenden Galleïn kommt nach Baeyer die Formel:



zu.

Es unterscheidet sich danach vom Fluoresceïn nur durch die Gegenwart zweier Chinonsauerstoffatome, welche auf zwei Benzolkerne vertheilt sind.

Wahrscheinlicher ist es fast, dass diese beiden Sauerstoffatome in einem Kern eine Orthochinongruppe bilden.

Man stellt das Galleïn durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Gallussäure auf 200° dar. Letztere geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Pyrogallol über, welches sich mit der Phtalsäure condensirt.

Das Galleïn bildet im reinen Zustande grünschillernde Krystalle oder ein braunrothes Pulver, löst sich leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol, schwierig in Aether.

Die Alkali-, Kalk- und Barytsalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Durch Reduktion wird es in Hydrogalleïn und schliesslich in Gallin übergeführt. Mit Thonerde und Chromoxyd bildet es grauviolette, unlösliche Lacke. Für die Verwendung des Galleïns in der Druckerei wird es mit Thonerde- oder Chromacetat aufgedruckt. Beim Dämpfen entsteht unter Abspaltung von Essigsäure der Thonerde- oder Chromlack des Galleïns, welcher sich auf der Faser befestigt.

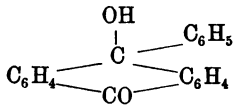
Coerulëin (65), $C_{20}H_8O_6$. Das Coerulëin entsteht, wenn Gallëin mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt wird.

Das mit Wasser ausgefällte Produkt bildet ein bläulichschwarzes Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich etwas mit grüner Farbe in Eisessig, leicht in olivengrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit blauer in heissem Anilin.

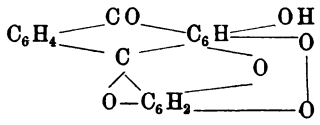
Aus heisser concentrirter Schwefelsäure krystallisirt es in warzigen Krystallen. Durch Reduktionsmittel geht es in das rothbraune Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, über. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet es Triacetylcoerulëin, $C_{20}H_9O_6(C_2H_3O)_3$. Mit Alkalibisulfiten bildet das Coerulëin farblose, lösliche Verbindungen, welche sich beim Kochen sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren leicht zersetzen. Auf der Bildung dieser Verbindungen beruht die Anwendung des Coeurulëins in der Kattundruckerei. Man druckt die lösliche Natriumbisulfitverbindung gemischt mit Thonerde- oder Chromacetat auf. Durch Dämpfen der bedruckten Stoffe wird die Bisulfitverbindung zersetzt und das freiwerdende Coerulëin fixirt sich in Gestalt seines Thonerde- oder Chromoxydlacks auf der Zeugfaser.

Man erhält mit Hilfe des Coerulëins dunkelgrüne Töne, dieselben zeichnen sich durch grosse Echtheit, namentlich Beständigkeit gegen Seife aus.

Das Coerulëin liefert bei der Zinkstaubdestillation Phenylanthracen. Nach Buchka leitet sich dasselbe vom Phenylanthranol:



ab, und seine Constitution entspricht der Formel:



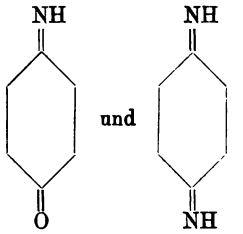
(66)[1]).

[1]) Eine Controlle dieser Formel wäre wohl zeitgemäss. Die vielen Sauerstoffbindungen lassen sich kaum mit den heutigen Anschauungen über derartige ringförmig constituirte Moleküle vereinigen. Auch lassen sich die beizenfärbenden Eigenschaften nicht durch das Vorhandensein nur einer Hydroxylgruppe erklären. Der Verfasser.

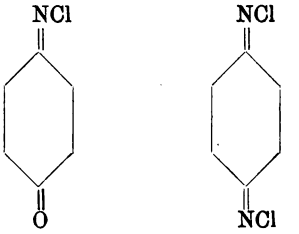
VI. Chinonimidfarbstoffe.

Eine Reihe von Farbstoffen, welche namentlich die unter der Bezeichnung „Indamine“ und „Indophenole“ bekannten Körper in sich schliesst, leitet sich von den noch unbekannten Imiden des gewöhnlichen Chinons und seinen Analogen ab.

Ersetzt man die Sauerstoffatome des Chinons durch die zweiwerthige Gruppe NH, so erhält man, je nachdem diese Substitution ein- oder zweimal stattfindet, die Verbindungen:



Beide Körper sind im freien Zustande unbekannt, existiren jedoch in Form verschiedener Derivate. Unter den einfachsten Derivaten dieser Art ist das Chinonchlorimid und das Chinondichlordiimid zu erwähnen.

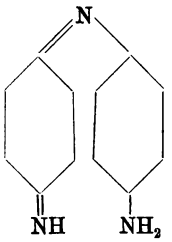


Chinonchlorimid. Chinondichlordiimid.

Als complicirtere Derivate dieser Körper müssen ferner die oben erwähnten Indamine und Indophenole aufgefasst werden.

Letztere Substanzen entstehen am leichtesten durch Oxydation eines Paradiamins bei Gegenwart eines Monamins oder Phenols, oder durch Einwirkung des Chinondichlordiimids auf letztere Verbindungen.

Bei der gemeinsamen Oxydation, beispielsweise des Paraphenylendiamins mit Anilin, wird vermuthlich ersteres vorübergehend in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondiimid $HN = C_6H_4 = NH$ übergeführt. Dieses greift bei weiterer Oxydation in den Benzolkern des Anilins, und zwar in die Parastelle zur Amidogruppe ein. Dem entstehenden Indamin muss die Constitutionsformel:



zugeschrieben werden (*1*).

Diese Constitution des einfachsten Indamins, welche für die ganze Körperklasse typisch ist, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen:

Durch Reduktion wird der Körper unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in das Paradiamidodiphenylamin:

$$H_2N - C_6H_4 - NH - C_6H_4NH_2$$

übergeführt. Da er durch Oxydation dieser Substanz wieder leicht herstellbar ist, so muss Letztere als die Leukobase des Indamins angesehen werden. Dass in dem Indamin das bindende Stickstoffatom ein tertiäres ist, geht aus der Thatsache hervor, dass ein in beiden Amidogruppen substituirtes Paradiamin, z. B. das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin,

$$C_2H_5HN - C_6H_4 - NHC_2H_5,$$

zur Indaminbildung ungeeignet ist. Die Parastellung der Amidogruppe zum Bindestickstoff ergiebt sich aus dem Umstande, dass Paradiamine auf Monamine mit besetzter Parastelle nicht, oder doch in anderer Weise reagiren.

Paradiamine, welche in einer Amidogruppe substituirt sind, reagiren wie primäre, ebenso kann das Monamin ein secundäres oder tertiäres sein. Dabei muss alsdann häufig die Bildung einer Chlorammoniumgruppe

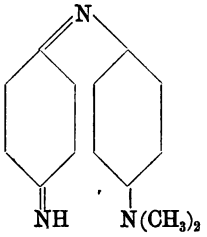
$$\left(\begin{matrix}Cl\\ =N(CH_3)_2\end{matrix}\right)$$

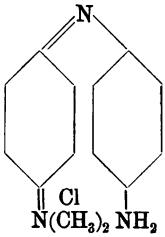
angenommen werden.

Dass der Indamincondensation stets eine Bildung der entsprechenden Chinonimide vorangeht, muss aus dem Verhalten einiger tertiären Indamine geschlossen werden. Oxydirt man einerseits Paraphenylendiamin mit Dimethylanilin, andrerseits das unsymmetrische Dimethylparaphenylendiamin ($(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2$) mit Anilin, so tritt in beiden Fällen Indaminbildung ein, die entstehenden Produkte scheinen jedoch nicht identisch, sondern nur isomer zu sein, denn sie gehen beim Erhitzen mit Anilin in zwei verschiedene Dimethylsafranine (siehe unten) über.

Dieses Verhalten lässt sich wohl nur so erklären, dass aus dem Paraphenylendiamin zunächst der Körper $HN=C_6H_4=NH$, aus dem Dimethylphenylendiamin das Chlormethylat $Cl(CH_3)_2N=C_6H_4=NH$ entsteht.

Reagiren beide Körper auf das entsprechende Monamin weiter, so müssen nothwendigerweise zwei verschiedene Indamine entstehen, deren Constitutionsunterschied durch die Formeln 1 und 2 verdeutlicht wird:





Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ein von Wurster durch Oxydation des Dimethylparaphenylendiamin erhaltener rother Farbstoff nichts anderes ist, als das Chlormethylat des methylirten Chinonimids:

$$Cl(CH_3)_2\equiv N=C_6H_4=NH.$$

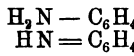
Dieser Körper wird durch Reduktionsmittel in Dimethylphenylendiamin zurückverwandelt, auf Monamine oder Phenole reagirt er unter Bildung von Indaminen oder Indophenolen.

In ganz ähnlicher Weise wie dieser Imidkörper reagirt das Nitrosodimethylanilin. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass Letzteres wenigstens in Form seiner Salze als Derivat eines Imidoxims aufgefasst werden muss, und seine Constitution der Formel:

$$(CH_3)_2 = N = C_6H_4 = NOH$$
$$\quad\quad\quad

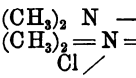
I. Indamine.

Indamin.

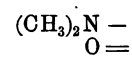


Dieser Körper, welcher durch Oxydation des pDiamidodiphenylamins, sowie eines Gemenges gleicher Moleküle pPhenylendiamin und Anilin entsteht, ist als einfachster Repräsentant der Indamine aufzufassen. Er bildet meist in Wasser lösliche, grünlich blaue Salze. Ein Säureüberschuss färbt die Lösung derselben grün und zersetzt sie schnell unter Chinonbildung. Das Jodid scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung des Chlorhydrats in langen grünschillernden Nadeln ab, ist jedoch ebenso wie die übrigen Salze sehr zersetzlich. Reduktionsmittel führen es leicht in pDiamidodiphenylamin über. Beim Erhitzen mit wässriger Anilinsalzlösung entsteht Phenosafranin.

Tetramethylindamin (*1*, *2*, *3*)
(Bindschedler'sches Grün)



Entsteht durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin (*1*, *2*, *3*). Die Lösung der Salze ist schön grün, Alkalien färben dieselbe schön blau. Bei längerer Einwirkung der Letzteren entweicht Dimethylamin und es entsteht vermuthlich das Indophenol



Der Körper ist im Allgemeinen beständiger als der vorige, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls unter Bildung von Chinon, neben welchem hier Dimethylamin auftritt.

Durch Reduktionsmittel wird es in Tetramethyldiamidodiphenylamin (*1*) übergeführt.

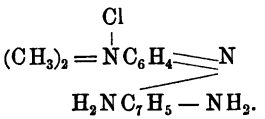
Jodhydrat, $C_{16}H_{20}N_3J$ (*1*). Scheidet sich in Form langer grüner Nadeln aus, wenn die Lösung des Chlorhydrats oder Chlorzinkdoppelsalzes mit Jodkalium versetzt wird. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung.

Chlorzinkdoppelsalz (*2, 3*), $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2ZnCl_2$, kupferglänzende in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Quecksilberdoppelsalz (*2*), $(C_{16}H_{20}N_3Cl)_2HgCl_2$.

Platindoppelsalz, $C_{16}H_{21}N_3Cl_2PtCl_4$.

Toluylenblau.



(*4, 1*).

Das Toluylenblau bildet sich durch Vermischen molekularer Lösungen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Metatoluylendiamin, sowie durch gemeinsame Oxydation der letzteren Base mit Dimethylparaphenylendiamin. Es muss als amidirtes Indamin aufgefasst werden und zeichnet sich vor den bisher beschriebenen Körpern durch relative Beständigkeit aus.

Die einsäurigen Salze sind blau, die zweisäurigen farblos.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}N_4HCl$, bildet kupferglänzende, in Wasser lösliche Nadeln.

Durch Reduktion geht das Toluylenblau in Triamidotolylphenylamin über. Beim Erhitzen entsteht Toluylenroth (*4*) (siehe Azinfarbstoffe).

Das einfachste Analogon des Toluylenblau entsteht bei der Oxydation des aus Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin dargestellten Triamidodiphenylamins

$$(\overset{4}{N}H_2C_6H_4\overset{1}{N}H - C_6H_3\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}H_2).$$

2. Indophenole (*7, 8, 12*).

Diese von Witt und Köchlin durch gemeinsame Oxydation der Paradiamine oder Paraamidophenole mit Phenolen dargestellten Farbstoffe zeigen sowohl in Betreff ihrer Constitution als in ihrem ganzen Verhalten eine grosse Verwandtschaft zu den Indaminen. Wie diese werden sie durch die Einwirkung von Säuren unter Chinonbildung zersetzt. Sie zeigen im Allgemeinen einen schwachen Basencharakter, bilden jedoch im Gegensatz zu den Indaminen ungefärbte

Salze, während ihnen im freien Zustande eine meist blaue oder violette Färbung zukommt.

Durch Reduktion gehen sie in die Analogen des p Amidooxydiphenylamins über.

Ihre Bildung ist eine ganz analoge, sie entstehen bei gemeinschaftlicher (alkalischer) Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder der Chinonchlorimide auf letztere Körper.

Nach der oben entwickelten Ansicht müsste dem aus Paraphenylendiamin und Phenol entstehenden einfachsten Indophenol die Constitutionsformel:

$$HN = C_6H_4 = N - C_6H_4 - OH$$

zukommen.

Die Eigenschaften der bis jetzt bekannten Körper dieser Klasse würden jedoch eher für die Formel:

$$O = C_6H_4 = N - C_6H_4NH_2$$

sprechen.

Die Indophenole haben nämlich keine sauren Eigenschaften, wie es die Existenz einer Hydroxylgruppe vermuthen liesse, sondern sind schwache Basen. Dagegen kommen ihren Leukoverbindungen schwach saure Eigenschaften zu.

Die Bildung von α Naphtochinon bei der Spaltung des aus Dimethyl- p Phenylendiamin und α Naphtol dargestellten Indophenols spricht ebenfalls deutlich dafür, dass die Chinongruppe im sauerstoffhaltigen Rest liegt.

Die Leukoindophenole besitzen einen ausgesprochenen Phenolcharakter. Sie lösen sich in Alkalilauge, werden jedoch in diesem Zustande an der Luft mit grosser Leichtigkeit zu Indophenolen oxydirt, welche sich als unlöslich in Alkalien ausscheiden. Im sauren Zustande sind die Leukoindophenole luftbeständig.

Auf obigem Verhalten der Leukokörper beruht die Anwendung der Indophenole in der Färberei und Druckerei, welche im Grossen und Ganzen der Indigküpenfärberei analog ist. Man imprägnirt die Faser mit einer alkalischen Lösung der Leukoverbindung und entwickelt durch Oxydation an der Luft oder durch ein Bad von Kaliumbichromat den Farbstoff. Man hat ebenso Gemische von Diaminen und Phenolen direkt auf die Faser gebracht und durch eine nachträgliche Passage von Kaliumbichromat, Chlorkalklösung etc. das Indophenol entwickelt.

Zur technischen Verwendung sind nur die aus Dimethylparaphenylendiamin mit α Napthol und mit Phenol dargestellten Farbstoffe, hauptsächlich aber der Erstere, gekommen.

Ersterer Körper ist indigblau, krystallisirt aus Benzol in grünschillernden Nadeln, löst sich in Säuren farblos und wird durch einen Ueberschuss derselben in α Naphtochinon und Dimethylparaphenylendiamin gespalten (*12*). Der aus Phenol dargestellte Farbstoff ist grünlich blau.

Für die Darstellung der Indophenole wird die Oxydation in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder auch bei Gegenwart von Kupferoxyd durch Luft vorgenommen. Interessant ist die Bildung von Indophenol bei der Einwirkung von Bibrom- α Naphtol auf Dimethylparaphenylendiamin.

Die Indophenole zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Licht sowie gegen Seife aus, ihre grosse Empfindlichkeit gegen Säuren steht jedoch ihrer allgemeinen Anwendung als Ersatz für Indigo entgegen.

In neuerer Zeit wendet man eine aus Indigo und Indophenol gemischte Küpe an, welche vor der reinen Indigoküpe manche praktische Vortheile zu bieten scheint.

Als Trichlorindophenol:

$$(H_3C)_2N-C_6H_4 \diagdown\!\!\diagup N$$
$$O=C_6HCl_3 \diagup\!\!\diagdown$$

muss der von Schmitt und Andressen (*10*) durch Einwirkung von Trichlorchinonchlorimid auf Dimethylanilin dargestellte Farbstoff aufgefasst werden. Derselbe bildet schön grüne Nadeln.

Die einfachsten Repräsentanten der Indophenolgruppe würden statt der Amidogruppe ein Hydroxyl, entsprechend der Formel:

$$HO-C_6H_4-N=C_6H_4=O,$$

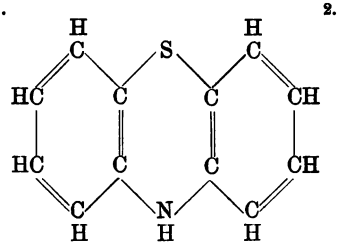
enthalten. Solche Körper sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt, möglicherweise besitzen die aus einwerthigen Phenolen und Nitrosophenolen erhaltenen Liebermann'schen Phenolfarbstoffe (siehe unten) die obige Constitution.

3. Thiazime und Thiazone.

Unter obiger Bezeichnung lässt sich zweckmässig eine Reihe von Farbstoffen zusammenfassen, welche wir früher als schwefelhaltige Indamine und Indophenole aufgeführt haben.

Sie unterscheiden sich von den wahren Indaminen und Indophenolen durch das Vorhandensein eines Schwefelatoms, welches, in Orthostellung zum Diphenylaminstickstoff, beide Benzolkerne mit einander verkettet. Sie leiten sich deshalb vom Thiodiphenylamin:

1. 2.

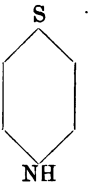


in derselben Weise ab, wie die Indamine vom Diphenylamin.

Wie obiges Schema verdeutlicht, enthält das Thiodiphenylamin einen aus Schwefel, Stickstoff und vier Kohlenstoffatomen bestehenden sechsgliedrigen Ring.

Die Amido- und Hydroxylderivate des Thiodiphenylamins sind, ebenso wie diejenigen des Diphenylamins, Leukokörper.

Es beruht wohl auf einer irrthümlichen Auffassung, wenn die Gruppe



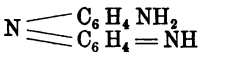
wie es häufig geschieht, als Chromophor, und das Thiodiphenylamin als Chromogen dieser Farbstoffe angesehen wird. Nach den von Bernthsen aufgestellten Constitutionsformeln gehören dieselben in die Klasse der Indamine, und ihr Chromophor muss daher die in Parastellung stehende Chinondiimidgruppe sein.

Dieses ergiebt sich schon aus dem Umstand, dass die Amidoderivate des Thiodiphenylamins keine Farbstoffe, sondern Leukokörper sind. Das Schwefelatom hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, dass es das Molekül befestigt und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufhebt.

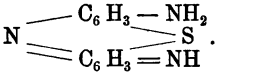
Im Uebrigen wird durch dasselbe der Farbstoffcharakter wesentlich modificirt.

Als „Thiazime" bezeichnen wir die den Indaminen entsprechenden Körper, während die schwefelhaltigen Indophenole „Thiazone" benannt sind.

Dem einfachsten Indamin



entspricht das einfachste Thiazim oder Lauth'sche Violett:



Auch hier stehen die stickstoffhaltigen Gruppen zu einander in der Parastellung.

Andrerseits zeigen die Körper in ihrer Constitution eine nicht zu verkennende Analogie mit einzelnen der Azinreihe angehörenden Farbstoffen, z. B. den Indulinen (siehe unten).

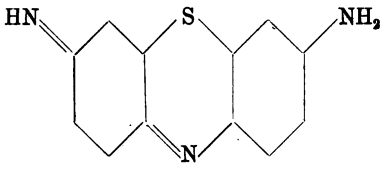
Die schwefelhaltigen Indamine (Thiazime) entstehen einerseits durch Einführung von Amidogruppen in das Thiodiphenylamin und Oxydation der entstandenen Leukokörper. Gewöhnlich werden sie jedoch durch eine eigenthümliche von Lauth (*14*) entdeckte Reaktion aus den Diaminen erhalten. Oxydirt man Paradiamine in saurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so treten zwei Moleküle derselben unter Austritt eines Stickstoff- und Eintritt eines Schwefelatoms zu einem schwefelhaltigen Indamin zusammen. Der Stickstoff wird hier in Form von Ammoniak ausgeschieden. In ähnlicher Weise entstehen diese Körper, wenn man Thioderivate der Paradiamine oxydirt.

Auch durch Oxydation der amidosubstituirten Diphenylamine bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff können kleine Mengen der Farbstoffe erhalten werden. Eine andere Darstellung der Körper, aus den Thiosulfosäuren und Mercaptanen der Indamine ist weiter unten bei „Methylenblau" näher beschrieben. Die schwefelhaltigen Farbstoffe zeigen, wie schon bemerkt, eine weit grössere Beständigkeit

als die Indamine und Indophenole; sie werden nicht wie diese durch Säuren unter Chinonbildung zersetzt.

Sie sind aus diesem Grunde brauchbare Farbstoffe, obwohl bis jetzt nur ein einziger Repräsentant der Klasse, das von Caro entdeckte Methylenblau, ausgedehnte technische Anwendung gefunden hat.

Lauth'sches Violett, Thionin, Amidodiphenthiazim (*14*, *36*).



Entsteht durch Oxydation von salzsaurem Paraphenylendiamin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (Lauth'sche Reaktion), ferner durch Oxydation des mit Schwefel geschmolzenen Paraphenylendiamins und schliesslich durch Oxydation des Paradiamidothiodiphenylamins.

Das Lauth'sche Violett bildet sich ferner nach den verschiedenen Methoden des Thiosulfat-Methylenblauprocesses (siehe unten), wenn diese zur Condensation von p Phenylendiamin mit Anilin angewandt werden.

Base $C_{12}H_9N_3S$. Schwarzes, krystallinisches Pulver oder schwach grünschillernde Nadeln. In Alkohol mit rothvioletter, in Aether mit gelbrother Farbe löslich.

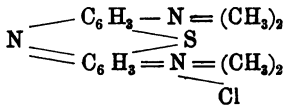
Chlorhydrat $C_{12}H_9N_3S.HCl$. Cantharidenglänzende, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Nadeln.

Jodhydrat. In Wasser schwer löslich (*36*).

Das Lauth'sche Violett färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure grün. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Blau in Violett über. Durch Reduktion wird es leicht in Paradiamidothiodiphenylamin übergeführt (*36*).

Aus einem anderen Diamidothiodiphenylamin unbekannter Constitution wurde ein isomerer Farbstoff (Isothionin) erhalten (*36*).

Methylenblau (Tetramethyldiphenazimiumchlorid)

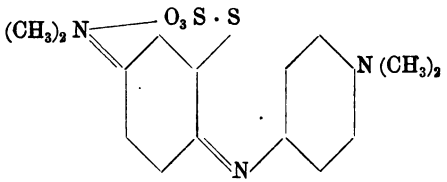


(13, 15, 16, 36, 53, 54, 55).

Dieser Farbstoff wurde zuerst von Caro durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff dargestellt.

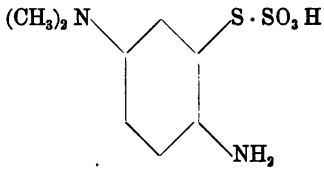
Für seine technische Darstellung reducirt man eine stark saure Lösung von Nitrosodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Zinkstaub. Das entstandene Dimethylparaphenylendiamin wird bei Gegenwart eines bestimmten Schwefelwasserstoffüberschusses mit Eisenchlorid oxydirt, und der entstandene Farbstoff durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz gefällt. Das Methylenblau kommt in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel. Bei seiner Bildung treten zwei Moleküle Dimethylparaphenylendiamin zusammen, während ein Stickstoffatom in der Form von Ammoniak ausgeschieden wird.

Gegenwärtig ist diese ältere Darstellungsmethode des Methylenblaus fast vollständig durch das neuere Thiosulfatverfahren verdrängt worden (*53. 54. 55*). Es beruht dieses Verfahren auf der Thatsache, dass die Thioschwefelsäure substituirend auf Indamine und andre chinonimidartige Körper einwirkt. Vollzieht sich die Bildung eines Indamins durch Oxydation eines Paradiamins mit einem Monamin bei Gegenwart von unterschwefligsauren Salzen, so tritt, bei genügendem Vorhandensein von Oxydationsmitteln, der einwerthige Rest der Thiosulfosäure in die Orthostelle zu dem Bindestickstoff in den Chinonimidrest ein. Bei Anwendung von Dimethyl-Paraphenylendiamin und Dimethylanilin entsteht die Thiosulfosäure des Tetramethylindamins, oder vielmehr deren inneres Anhydrid:



Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht dasselbe unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Leukomethylenblau über.

Oxydirt man Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Thiosulfaten, oder lässt man Letztere auf das Oxydationsprodukt dieser Base einwirken, so entsteht die Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins:

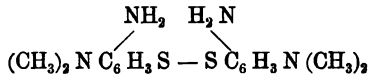


Diese Säure lässt sich durch Oxydation mit parafreien Monaminen zu den Indamin-Thiosulfosäuren combiniren, welche sich in oben angedeuteter Weise in die Leukoverbindungen der Methylenblaufarbstoffe umwandeln lassen.

Durch Reduktion mit Zinkstaub geht die Thiosulfosäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3.NH_2.SH,$$

über. Aus Letzterem kann durch Oxydation das Disulfid



erhalten werden. Dieser Körper entstebt auch aus den Thiosulfosäuren unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, wenn diese mit Alkalien oder Säuren behandelt werden. Aehnlich wie das Dimethylparaphenylendiamin verhalten sich andere Paradiamine (*53*).

Die Mercaptane der Paradiamine condensiren sich bei Gegenwart von Oxydationsmitteln leicht mit parafreien Monaminen und bilden die Mercaptane der entsprechenden Indamine. Diese sind den entsprechenden Leukothiazimen isomer und gehen in diese über. Aus den Leukokörpern lassen sich die Farbstoffe leicht durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

Der Thiosulfatprocess hat vor dem ältern Schwefelwasserstoffverfahren den Vorzug, dass hier die Hälfte des Dimethylparaphenylendiamins durch das wohlfeilere Dimethylanilin ersetzt wird. Ausserdem ist die Ausbeute grösser und das erzielte Produkt reiner.

Oxydirt man ein Gemisch von Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so tritt die

letztere Base nicht in Reaktion, die Methylenblaubildung findet nur auf Kosten des Diamins statt.

Auch durch Oxydation des Dimethyldiamidodiphenylamins bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff findet nur eine spurenweise Methylenblaubildung statt. Dagegen wird das Dimethyldiamidodiphenylamin durch Oxydation bei Gegenwart von Thiosulfaten leicht in die Indamin-Thiosulfosäure übergeführt, die dann glatt in Methylenblau verwandelt werden kann.

Das Methylenblau ist ohne Zweifel das Tetramethylderivat des Lauth'schen Violetts, obwohl es bisher noch nicht durch Methyliren desselben dargestellt werden konnte. Seine Constitution ist der des Tetramethylindamins (*1*) völlig analog. Wie in diesem muss auch hier ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden, welches ausser zwei Methylgruppen ein Hydroxyl oder ein Säureradikal trägt. Dem Chlorhydrat kommt demnach die oben angeführte Constitutionsformel zu.

Die Eigenschaften des Methylenblaus stimmen mit dieser Auffassung überein und sind die einer Ammoniumbase. Aus seinen Salzen lässt sich die freie Base nur schwierig abscheiden.

Die Base, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Silberoxyd erhalten, entspricht wahrscheinlich der Formel: $C_{16}H_{18}N_3S.OH$.

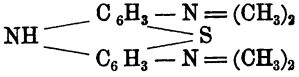
Sie ist in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, bildet kleine glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Chlorzinkdoppelsalz (Methylenblau des Handels). In reinem Wasser leicht, in chlorzinkhaltigem schwer lösliche, kupferglänzende Nadeln.

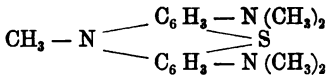
Jodhydrat $C_{16}H_{18}N_3SJ$. Braunglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Reduktionsmittel wird es sehr leicht in seine Leukobase, das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin



umgewandelt.

Diese Base bildet farblose Blättchen, welche sich an der Luft schnell wieder zu Methylenblau oxydiren. Jodmethyl führt dieselbe in das Dijodmethylat des Pentamethyldiamidothiodiphenylamins



über (*36*).

Da letztere Verbindung auch beim Methyliren der Leukobase des Lauth'schen Violetts entsteht, so ist dadurch der Zusammenhang beider Farbstoffe nachgewiesen.

Das Methylenblau färbt, analog den meisten Ammoniumbasen, Wolle nur schwierig an, wird jedoch von Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle leicht fixirt. Auch gegen ungebeizte Pflanzenfaser zeigt es einige Verwandtschaft.

Das Methylenblau ist von allen blauen basischen Farbstoffen der wichtigste. Es zeichnet sich durch bedeutende Lichtechtheit aus und findet die ausgedehnteste Anwendung in Kattundruck und Baumwollfärberei, wo es in Form seines Tanninlacks befestigt wird. Wie viele Ammoniumbasen zeigt es eine geringe Verwandtschaft zur Wollenfaser. Die damit erzeugte Nuance ist ein grünstichiges Blau, welches namentlich auf Baumwolle einen etwas matten, indigoähnlichen Ton zeigt. Es wird häufig mit Methylviolett, Malachitgrün und anderen basischen Farbstoffen in verschiedener Weise nuancirt.

Die recht zahlreichen Patente, welche vor Entdeckung des Thiosulfatprocesses zur Darstellung des Methylenblaus genommen wurden, können hier übergangen werden, da sie im Princip meist alle auf das oben angegebene Schwefelwasserstoffverfahren herauskommen.

Methylengrün.

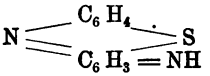
Durch Behandlung des Methylenblaus mit salpetriger Säure entsteht ein Körper, welcher die Faser mit schön dunkelgrüner Nuance anfärbt (*100*).

Ein Produkt von ganz gleichen Eigenschaften erhält man, wenn eine Lösung von Methylenblau in concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Salpetersäure versetzt wird. Das Methylengrün dürfte demnach ein Mononitro-Methylenblau sein. Durch Reduktion entsteht daraus eine Leukoverbindung, welche bei der Oxydation in einen blauen Farbstoff übergeht (E. Nölting, Privatmittheilung).

Dem Methylenblau analoge Farbstoffe wurden von Oehler (*20*) aus Monoäthylparaphenylendiamin und von Mülhäuser (*21*) aus Oxymethyl-Dimethylparaphenylendiamin dargestellt.

Aus der Nitrosoverbindung der Aethylbenzylanilinsulfosäure ist ein dem Methylenblau analoges Produkt dargestellt worden. Dasselbe enthält in den beiden Benzylresten je eine Sulfogruppe und erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffes. Dieser, unter dem Namen „Thiocarmin“ in den Handel gebrachte Farbstoff, zeigt eine grünlichblaue Nuance. Er wird wegen seines hohen Egalisationsvermögens als Ersatz für Indigocarmin empfohlen, besitzt jedoch eine nur geringe Lichtechtheit (*99*).

Imidothiodiphenylimid, Thiazim



(*36*).

Dieser Körper, welcher als Typus der einfachsten Thiazime angesehen werden muss, unterscheidet sich vom Lauth'schen Violett durch den Mindergehalt einer Amidogruppe und entsteht durch Oxydation des Monamidothiodiphenylamins.

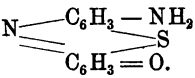
Base: kleine rothbraune Nadeln, in Alkohol und Aether mit braunrother Farbe löslich.

Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2SHCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Aether unlöslicher brauner Niederschlag. In Wasser mit blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Chlorzinkdoppelsalz, $(C_{12}H_8N_2SHCl)_2ZnCl_2$. Lange braunviolette Nadeln.

Die nachstehenden Körper müssen in die Klasse der Thiazone gezählt werden, sie unterscheiden sich von den Thiazimen durch das Vorhandensein eines Chinonsauerstoffs, welcher die in diesen vorhandene Imidgruppe vertritt. Jedoch kann das Thionolin ebenso gut als Oxythiazim wie als Amidothiazon betrachtet werden.

Thionolin (*36*). (*Amidothiazon.*)



Entsteht durch Oxydation von p Amidophenol bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, sowie aus dem Lauth'schen Violett durch Behandlung mit Alkalilauge. Im letzteren Falle wird die Imidgruppe in Form von Ammoniak ausgeschieden.

Die Base bildet grünglänzende, gelbbraune Blättchen, das Chlor-

hydrat feine schwarze, in Wasser mit rothvioletter Farbe lösliche Nadeln.

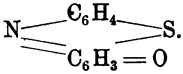
Das Dimethylderivat des Thionolins (Methylenviolett) entsteht durch Kochen des Methylenblaus mit Alkalilauge (neben Methylenazur, dem Sulfon des Methylenblaus, $C_{16}H_{17}N_3SO_2$) (*36*).

Base $C_{14}H_{12}SON_2$: lange Nadeln.

Die violette alkoholische Lösung fluorescirt rothbraun.

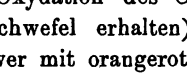
Chlorhydrat, grünglänzende Nadeln, färbt Seide violett, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Oxythiodiphenylimid (*36*). *Thiazon.*



Bildet sich durch Oxydation des Oxythiodiphenylamins (aus Oxydiphenylamin und Schwefel erhalten). Rothbraune Nadeln in Aether, Aceton etc., schwer mit orangerother Farbe löslich.

Thionol (*Dioxythiodiphenylimid* (*36*). *Oxythiazon.*



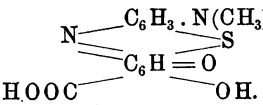
Entsteht neben Thionolin (s. oben) beim Kochen des Lauth'schen Violetts mit Alkali oder verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Behandlung des Thiodiphenylamins mit 75procentiger Schwefelsäure.

In Wasser unlöslich. Krystallisirt aus Salzsäure in grünen Nadeln, welche Salzsäure enthalten. Zeigt gleichzeitig einen schwachen Basen- und einen stärkeren Säurecharakter.

Die sauren Lösungen sind rothviolett, die alkalischen violett gefärbt.

Bariumsalz, $C_{12}H_7NSO_2BaO$. Grünglänzende, in Wasser lösliche Blättchen.

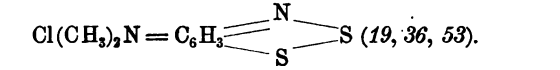
Gallothionin (*57*).



erzeugt derselbe auf metallischen Beizen (namentlich Chromoxyd) blauviolette Färbungen. Er besitzt sowohl schwach saure als basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze.

Ein anderer beizenziehender Thioninfarbstoff entsteht nach einer Patentanmeldung der Elberfelder Farbwerke durch Einwirkung von β Naphtochinonsulfosäure auf die Thiosulfosäure des Dimethylpara. phenylendiamins unter Austritt der Sulfogruppe des Chinons. Der Körper kommt unter dem Namen Brillant-Alizarinblau in den Handel und erzeugt auf chromirter Wolle ein schönes Blau.

Methylenroth.



$Cl(CH_3)_2N=C_6H_3$ (N, S) S (*19*, *36*, *53*).

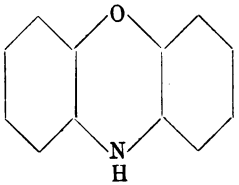
Entsteht neben Methylenblau, wenn Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart eines grossen Schwefelwasserstoffüberschusses oxydirt wird.

Es bildet sich ferner, wenn das Supersulfit des Dimethylparaphenylendiamins mit Eisenchlorid oxydirt wird (*53*).

Das Chlorhydrat, $C_8H_9N_2S_2HCl$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Phenol aus dieser Lösung extrahirt. Das Jodhydrat ist schwieriger löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen. Alkalien zerstören die Färbung der Salze, Säuren stellen sie wieder her. Bei der Reduktion mit Zinkstaub entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins.

4. Oxazime und Oxazone.

Diese Klasse von Farbstoffen unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass ihre Repräsentanten an Stelle des dort vorhandenen Schwefels ein Sauerstoffatom enthalten, welches die beiden Benzolkerne eines Indamin- oder Indophenolrestes verkettet und zum chromophoren Bindestickstoff die Orthostellung einnimmt. Sie leiten sich daher vom Phenoxazin:



in ähnlicher Weise ab, wie die schwefelhaltigen Körper vom Thiodiphenylamin. Analog den Letzteren bezeichnen wir die Körper, welche die Chinonimidgruppe enthalten, als Oxazime, während bei Gegenwart eines Chinonsauerstoffs der Name Oxazone gebraucht wird.

Es entstehen diese Körper durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenolen oder den entsprechenden Chinonchlorimiden auf (namentlich mehrwerthige) Phenole, oder des hydroxylirten Nitrosodimethylanilins (Nitrosodimethylmetaamidophenols) auf Amine.

Bei der Einwirkung solcher Nitrosokörper auf Amine oder Phenole reicht der Sauerstoff der Nitrosogruppe nicht aus, um die für die Bildung des Farbstoffes erforderliche Wasserstoffabspaltung zu bewirken. Die Bildung des Naphtolblaus aus β Naphtol und Nitrosodimethylanilin geht z. B. nach folgender Gleichung vor sich.

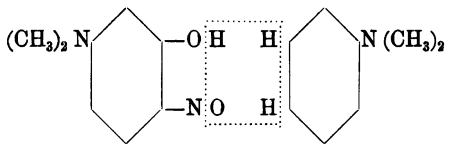
$$\underset{\text{Nitroso-dimethylanilin.}}{C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Naphtol.}}{C_{10}H_8O} = \underset{\text{Naphtolblau.}}{C_{18}H_{14}N_2O} + H_2O + H_2$$

Die hier austretenden 2 Wasserstoffatome reduciren ein weiteres halbes Molekül Nitrosodimethylanilin zu Dimethylparaphenylendiamin, welches sich stets in den Mutterlaugen vorfindet. Merkwürdigerweise aber scheint ein dementsprechender Ueberschuss von Nitrosodimethylanilin (3 : 2 Moleküle) die Ausbeute an Farbstoff in keinem Fall zu erhöhen.

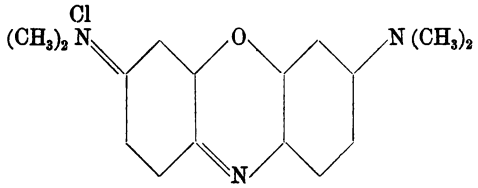
A. Oxazime.

Von den Oxazimen der reinen Benzolreihe sind bisher nur wenige bekannt und noch weniger genau untersucht worden.

Das dem Methylenblau entsprechende Tetramethylamidodiphenazimchlorid oder ein Homologes desselben dürfte wohl in einem Farbstoff vorliegen, welcher seit einiger Zeit unter dem Namen „Capriblau“ in den Handel kommt. Er entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Dimethylanilin offenbar nach folgendem Schema:



Nitrosodimethyl-metaamidophenol — Dimethyl-anilin

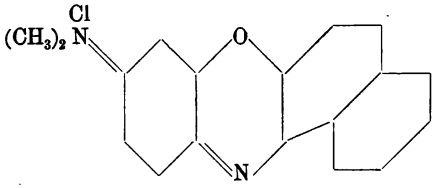


Capriblau

Der Farbstoff erzeugt auf Seide und tannirter Baumwolle ein sehr grünstichiges Blau.

Meldola's Naphtolblau (Dimethylnaphtophenazimchlorid,
$C_{18}H_{15}N_2OCl$ (*29. 51*).

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β Naphtol unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylparaphenylendiamin. Er kann auch durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und β Naphtol erhalten werden. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt hier in Ortho-(α) Stellung zum Hydroxyl, und dem Farbstoff kommt die nachstehende Constitution zu:



Die Base ist mit rother Farbe in Benzol löslich.

Chlorid, $C_{18}H_{15}N_2OCl$, sowie das Chlorzinkdoppelsalz bilden broncefarbene Nadeln, welche sich in Wasser mit violettblauer Farbe lösen.

Platinsalz, $(C_{18}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4$.

Der Körper färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle an und erzeugt ein etwas trübes indigoähnliches Violettblau. Er findet unter dem Namen „Echtblau" technische Verwendung. Alle Salze des Körpers zeigen die Eigenschaft, dass ihr Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper grünlichblau gefärbt. Der Körper wurde fast gleichzeitig von Meldola und von Witt dargestellt und von Ersterem beschrieben.

Lässt man Chinondichlorimid auf β Naphtol einwirken, so entsteht der einfachste Repräsentant dieser Klasse, das Naphtophenoxazim. Dasselbe besitzt in Form seiner Salze eine rothe Farbe.

MIN KAPH12MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Die Base selbst ist gelb gefärbt ohne Fluorescenz, die Salze lösen sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht (*51*).

Aus *α* Naphtol entsteht unter denselben Bedingungen ein Farbstoff, welcher sich in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löst, sich jedoch mit grauvioletter Farbe auf der Faser fixirt.

Muscarin (Hydroxylirtes Naphtolblau) (*59*).

Unter diesem Namen kommt seit längerer Zeit ein Hydroxylderivat des Naphtolblaus in den Handel, welches, diesem analog, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Dioxynaphtalin von der Stellung 2:7 dargestellt wird. Von dem Naphtolblau unterscheidet es sich in chemischer Beziehung durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an der Stelle 7 (Bindestickstoff auf 1 stehend).

Der Körper bildet grünschillernde, in Lösung blau gefärbte Salze, während der Base eine violettrothe Färbung zukommt. Von Natron und Kalilauge (nicht von Ammoniak) wird sie mit gelbbrauner Farbe gelöst.

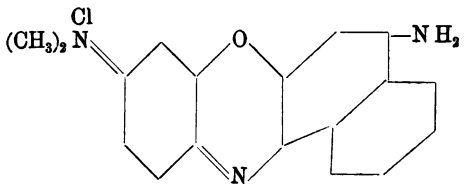
Auf tannirter Baumwolle erzeugt es eine Färbung, welche von der des Naphtolblaus sich durch lebhafteren Ton und blauere Nuance unterscheidet.

Chinondichlorimid erzeugt mit Dioxynaphatalin einen rothvioletten Farbstoff, welcher als einfachster Repräsentant dieser Klasse angesehen werden muss.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Dioxynaphtalin der Stellung 2:6 entsteht ein dem Muscarin analoger Farbstoff, welcher sich auf tannirte Baumwolle mit grüner Farbe fixirt.

Nilblau. (Amidirtes Naphtolblau.) (*58*).

Dieser Körper, welcher durch Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf *α*Naphtylamin entsteht, ist ohne Zweifel das Amidoderivat des Naphtolblaus von der Constitution:

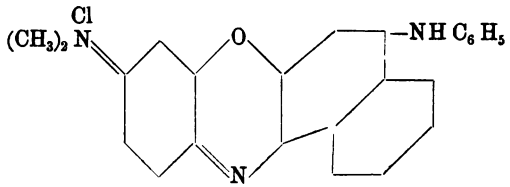


Dasselbe erzeugt auf Seide und tannirter Baumwolle ein sehr reines grünstichiges Blau. Alkalien fällen aus seiner Lösung die rothe Base. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die beim Verdünnen durch Grün in Blau übergeht. Es ist nicht mit Bestimmtheit ersichtlich, ob dem Nilblau die obige Formel zukommt, oder ob dasselbe den Chinonimidrest in der Naphtalingruppe enthält. Der starke Basencharakter der Substanz spricht für die Existenz einer Ammoniumgruppe, also für erstere Formel.

Cyanamine.

Mit obigem Namen belegte Witt den von ihm entdeckten ersten Repräsentanten einer Klasse von Farbstoffen, welche, wie spätere Untersuchungen von Nietzki und Bossi zeigten, zum Nilblau in sehr nahen Beziehungen stehen. Diese Körper bilden sich bei Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf das Meldola'sche Naphtolblau. Dabei tritt ein Rest des betreffenden Amins in die Para- (α) Stelle zum Bindestickstoff in den Naphtalinrest ein.

Reagirt Anilin auf das Naphtolblau, so entsteht ein Farbstoff, welcher identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Phenyl-αNaphtylamin ist. Durch letztere Bildungsweise wird der Körper als phenylirtes Nilblau charakterisirt. Seine Constitution entspricht demnach der Formel: (*59*)



Möglicherweise ist hier aber auch die Chinonimidgruppe nach dem Naphtalin hinüber verlegt.

Bei der Bildung des Körpers aus Naphtolblau findet die Abspaltung zweier Wasserstoffatome statt, welche vermuthlich einen Theil dieses Farbstoffes in die Leukoverbindung überführen.

Das Chlorhydrat des Körpers krystallisirt in grünschillernden Nadeln, ist in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Die heisse alkoholische Lösung färbt sich nach Zusatz von Ammoniak roth und lässt nach einigen Augenblicken die Base in braunschillernden Nadeln fallen, ein Verhalten, welches für die ganze Körperklasse charakteristisch ist.

Das Muscarin (siehe oben) liefert mit Anilin eine Substanz, welche als Hydroxylderivat der obigen anzusehen ist. Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Naphtolblau entsteht ein Farbstoff, welcher unter dem Namen Dimethylaminblau Verwenduug findet und vermuthlich ein dimethylirtes Nilblau ist. Auf Seide und tannirter Baumwolle erzeugt er Färbungen, welche den mit Nilblau dargestellten ähnlich sind.

Unter dem Namen „Cyanamin" beschreibt Witt (*60*) einen Körper, welchen er durch Behandlung des Naphtolblaus mit Alkalilauge erhielt. Etwas später wurde derselbe von der Firma Cassella & Co. durch Behandeln des letzteren Farbstoffs mit Dimethylparaphenylendiamin dargestellt (*61*).

Offenbar unterscheidet sich diese Substanz von dem Anilineinwirkungsprodukt nur durch das Vorhandensein einer Gruppe $-N(CH_3)_2$ in der Parastelle des Anilinrestes. Dieser Auffassung entspricht auch die von Witt für das Chlorid aufgestellte Formel:

$$C_{26}H_{26}N_4OCl_2.$$

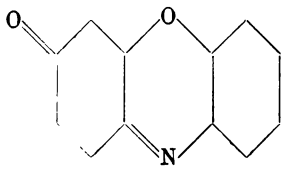
Von den oben beschriebenen Körpern unterscheidet sich der vorliegende durch den zweisäurigen Charakter seiner Salze. Wie bei jenen wird die rein blaue Farbe der Salze durch Alkalien in eine rothe umgewandelt (*60*).

Von allen Cyanaminen scheint allein das Dimethylaminprodukt technische Verwendung erlangt zu haben.

B. Oxazone.

Die Oxazone unterscheiden sich von den Oxazimen dadurch, dass die in diesen vorhandene Chinondiimidgruppe durch die Chinonimidgruppe $HN=C_6H_4=O$ vertreten ist. Für die Imidgruppe steht hier also der Chinonsauerstoff.

Das typische Oxazon:



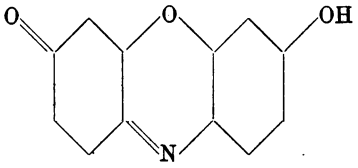
ist nicht bekannt. Ebensowenig existirt ein dem Naphtolblau analoges Naphtalinderivat. Alle hierher gehörenden bekannten Körper sind

Hydroxyl- oder Amidoderivate, und von Letzteren lässt sich niemals mit Bestimmtheit sagen, ob amidirte Oxazone oder hydroxylirte Oxazime vorliegen. Zu letzterer Kategorie gehört das Gallocyanin, das Resorufamin, sowie einige analoge Produkte.

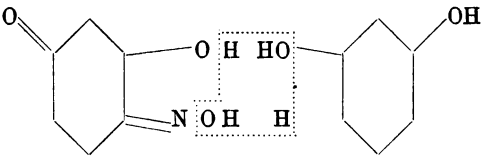
Wir behandeln hier die Hydroxylderivate, als zweifellose Oxazone, zuerst. In diese Gruppe gehören hauptsächlich die von Weselsky entdeckten Resorcinfarbstoffe.

Resorufin (Weselsky's Diazoresorufin). (*31, 33, 34, 62*).

Oxydiphenoxazon



Dieser Körper wurde von Weselsky, neben Resazurin, bei der Behandlung einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure erhalten. Es bildet sich ferner durch Reduktion des Resazurins, sowie durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure. Seine Bildung tritt ferner ein, wenn Resorcin in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure, oder Körpern, welche diese leicht bilden, wie Salpetersäure, verschiedene Nitro- und Nitrosoderivate (Nitrobenzol), erhitzt wird. Bei diesen Reaktionen entsteht offenbar zunächst Nitrosoresorcin, welches sich mit einem Resorcinüberschuss folgendem Schema gemäss zu Resorufin condensirt.



Nitrosoresorcin. Resorcin.

Für obige Constitutionsformel sprechen ferner die Bildung aus Nitrosophenol, sowie Chlorchinonimid und Resorcin einerseits und aus Nitrosoresorcin und Phenol andrerseits. Schliesslich die Bildung durch Oxydation eines Gemischs von Amidoresorcin mit Resorcin oder Phenol, sowie von Paraamidophenol und Resorcin in schwefel-

saurer Lösung mit Braunstein. In allen Fällen entsteht hier zunächst ein mit rein blauer Farbe in Schwefelsäure löslicher Körper (vermuthlich das entsprechende Indophenol), welcher beim Erhitzen in das mit rothvioletter Farbe in der Säure gelöste Resorufin übergeht.

Das Resorufin bildet kleine braunrothe Krystalle, welche sich wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Anilin, sowie in heisser concentrirter Salzsäure lösen. Es löst sich leicht in Alkalien und diese Lösungen zeichnen sich durch rosarothe Färbung mit prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz aus. Säuren fällen daraus das Resorufin in gelbbraunen Nädelchen. Das Kaliumsalz bildet braune, in concentrirter Pottaschelösung unlösliche Nadeln. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich.

Acetylderivat $C_{12}H_6NO_2C_2H_3O$.

Entsteht durch Erwärmen des Resorufins, sowie auch durch längeres Kochen des Resazurins mit Essigsäureanhydrid. Braungelbe, bei 223° schmelzende Nadeln.

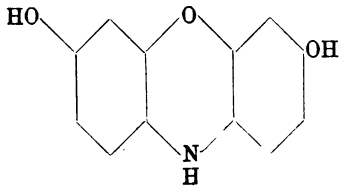
Aethyläther $C_{12}H_6NO_2C_2H_5$.

Aus Resorufinsilber mit Jodäthyl. Orangerothe, bei 225° schmelzende Nadeln.

Leukoresorufin $C_{12}H_9NO_3$.

Ensteht durch Reduktion des Resorufins mit Zinkstaub oder Zinnchlorür.

Das Chlorhydrat bildet lange seidenglänzende Nadeln, die sich an der Luft schnell grün färben. Bei der Behandlung mit Alkalien oxydirt es sich schnell zu Resorufin. Mit Essigsäureanhydrid geht es in das farblose Triacetylderivat vom Schmelzpunkt 216 über. Das Leukoresorufin muss als Dioxyphenoxazin von der Formel:



aufgefasst werden.

Tetrabromresorufin $C_{12}H_3Br_4NO_3$ (*35*).

Entsteht durch Behandlung des Resorufins mit Brom. Der Körper besitzt sowohl im freien Zustande als in dem seiner Salze eine violettblaue Farbe und erzeugt auf Seide und Wolle blaue, stark roth fluorescirende Färbungen. Es hat unter dem Namen: „Fluorescirendes Blau" technische Verwendung gefunden.

Das Natriumsalz $C_{12}H_2Br_4NO_3Na + 2H_2O$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünglänzenden Nadeln.

Resazurin $\ddot{C}_{12}H_7NO_4$ (Weselsky's Diazoresorcin) (*31*, *33*. *34*, *62*, *63*).

Entsteht neben Resorufin durch Einwirkung rother Salpetersäure auf eine ätherische Resorcinlösung. Ferner durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf ein Gemisch von Resorcin und Mononitrosoresorcin in alkoholischer Lösung (*63*). Es löst sich in Alkohol und Eisessig ziemlich schwierig mit gelbrother Farbe. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in unschmelzbaren grünschillernden Nadeln.

Von Alkalien wird es mit blauer Farbe und schön rother Fluorescenz gelöst. Durch Reduktionsmittel (Zinkstaub, Eisenchlorür, Zinnchlorür, schweflige Säure etc., wird es in Resorufin und bei energischerer Reduktion in Leukoresorufin übergeführt.

Natriumsalz $C_{12}H_6NO_4Na$. Krystallisirt beim Lösen des Körpers in warmer Sodalösung in grünschillernden Nadeln aus.

Acetylderivat $C_{12}H_6NO_4C_2H_3O$.

Entsteht beim vorsichtigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. (Bei längerem Kochen entsteht Acetylresorufin.) Rubinrothe bei 222° schmelzende Nadeln. (Aus Alkohol.)

Aethyläther $C_{12}H_6NO_4 . C_2H_5$.

Aus dem Silbersalz durch Aethyljodid. Dunkelrothe, bei 120° schmelzende Nadeln. Entsteht auch, neben Resorufinäther, bei Einwirkung rother Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Monoäthylresorcin.

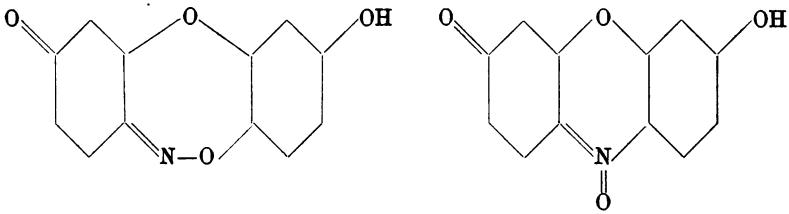
Tetrabromresazurin $C_{12}H_3Br_4NO_4$.

Rein blauer, nicht fluorescirender Farbstoff. Geht durch Reduktion leicht in das fluorescirende Tetrabromresorufin über. Natriumsalz $C_{12}H_2Br_4NO_4N_2 + 2H_2O$, grünglänzende Nadeln.

Das Resazurin unterscheidet sich vom Resorufin durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms.

Dieses wird durch Reduktionsmittel leicht abgespalten, aber auch in dieser Hinsicht indifferente Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Anilin bewirken bei hoher Temperatur und langer Einwirkung eine Umwandlung in Resorufin oder seine Derivate.

Vermuthlich findet hier die Reduktion auf Kosten eines Theils der Substanz statt. Dieses Verhalten, sowie die oben citirte Bildung durch Oxydation gleicher Moleküle Resorcin und Mononitrosoresorcin sprechen dafür, dass dieses Sauerstoffatom der Nitroso- bezw. Isonitrosogruppe angehört. Die Constitution des Körpers dürfte mithin einer der nachstehenden Formeln entsprechen (*63*).



Orcirufin $C_{14}H_{11}NO_3$ (*31*, *34*, *64*).

Ist der dem Resorufin entsprechende Orcinfarbstoff und entsteht aus Orcin in ganz ähnlicher Weise, wie dieses aus Resorcin. Die Bildung eines dem Resazurin entsprechenden Körpers ist dabei nicht beobachtet worden.

Dunkelbraune Nadeln, in Alkalien mit Farbe und Fluorescenz des Resorufins löslich. $C_{14}H_{10}NO_3Na$. Blauschillernde Nadeln. Acethylderivat. Schmelzpunkt 204.

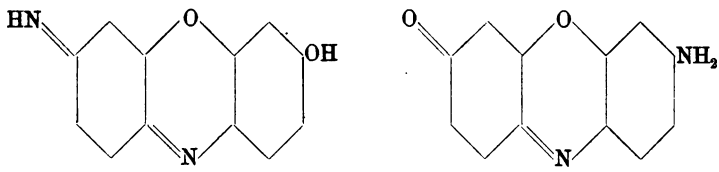
Aethyläther. Gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt 269.

Das Orcirufin geht bei der Behandlung mit Brom in ein fluorescirendes Blau über, welches vermuthlich ein dem Resorufinfarbstoff entsprechendes Tetrabromderivat ist.

Resorufamin und Orcirufamin (*64*).

Beide Körper sind die dem Resorufin und Orcirufin entsprechenden Amido-Oxazone.

Zwar ist hier nicht mit Sicherheit zwischen den beiden tautomeren Formeln:



Resorufamin.

zu entscheiden, doch lässt der entschiedene Basencharakter und die Diazotirbarkeit der Substanzen auf die Amidooxazonformel schliessen.

Resorufamin $C_{12}H_8N_2O_2$. Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin in heisser alkoholischer Lösung.

Orcirufamin $C_{13}H_{10}N_2O_2$. Bildet sich in analoger Weise aus Orcin und Chinondichlorimid. Braune Nadeln.

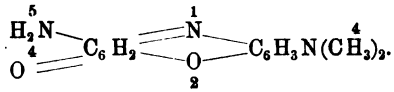
Acetylderivat $C_{13}H_9N_2O_2C_2H_3O$. Braune Nadeln.

Resorufamin und Orcirufamin sind ausgesprochene aber schwache Basen. Sie lösen sich im freien Zustande in Alkohol mit violetter Farbe. Die Lösung der Säuresalze aber zeigt die rothe Farbe und Fluorescenz, welche das Resorufin in alkalischer Lösung besitzt. Die Salze dissociren leicht. Durch salpetrige Säure werden sie in Diazokörper übergeführt.

Dimethylresorufamin (Dimethylamidooxazon) bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodimethylmetaamidophenol auf Resorcin.

Orcin bildet unter gleichen Bedingungen einen analogen Körper. Beide zeigen die der ganzen Körpergruppe eigene Fluorescenz.

Assymmetrisches Dimethyldiamidooxazon (65).



Entsteht nach Möhlau durch alkalische Oxydation des Oxydimethylparaphenylendiamin (durch Reduktion von Nitrosodimethylmetaamidophenol) in alkalischer Lösung. Es treten zwei Moleküle dieser Base unter Abspaltung von Dimethylamin zusammen. Die Base bildet gelbe, bei 233° schmelzende Blättchen. Die Lösung der Salze ist blauviolett, roth fluorescirend. Durch Abspalten der Amidogruppe geht es in Dimethylresorufamin über (s. oben). Auch die entsprechenden Diäthylderivate sind dargestellt.

Gallocyanin (*32*, *51*),

Lässt man in heisser alkoholischer oder Eisessiglösung Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure einwirken, so krystallisiren grünglänzende Nadeln einer Verbindung aus, welche unter dem Namen Gallocyanin starke Verwendung in Färberei und Druckerei gefunden hat.

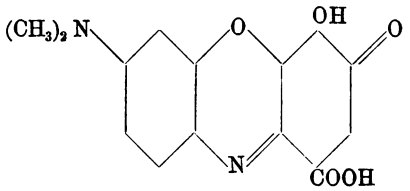
In den Mutterlaugen findet sich stets Dimethylparaphenylendiamin. Das Gallocyanin löst sich schwierig in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Lösungen besitzen eine blauviolette Farbe. Es zeigt sowohl saure als basische Eigenschaften. Alkalien lösen es leicht mit röthlich violetter Farbe, Säuren scheiden es aus dieser Lösung wieder ab.

Ueberschüssige Salzsäure löst es schwierig. Die Lösung ist rothviolett, die in concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt. Mit Natriumbisulfit bildet es eine krystallinische, wenig gefärbte Verbindung.

Die Zusammensetzung des Gallocyanins entspricht der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{3C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Gallussäure}}{2C_7H_6O_5} = \underset{\text{Gallocyanin}}{2C_{15}H_{12}N_2O_5} + \underset{\text{Dimethyl-paraphenylendiamin}}{C_8H_{12}N_2} + 3H_2O.$$

Das Gallocyanin kann als Dimethylamido-Oxyoxazoncarbonsäure aufgefasst werden und seine Constitution entspricht demnach der Formel:



Die Thatsache jedoch, dass der Gallocyaninmethyläther ein Diacethylderivat bildet, mithin 2 Hydroxyle zu enthalten scheint, würde für die tautomere Oxazimformel sprechen. Nach dieser Auffassung müsste das Gallocyanin eine Dimethylammoniumgruppe enthalten, deren basischer Charakter durch die Carboxylgruppe abgesättigt ist.

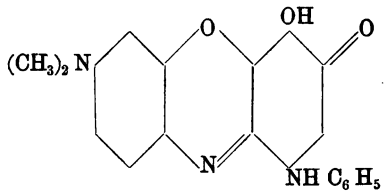
Das Gallocyanin gehört zu den beizenfärbenden Farbstoffen. Mit Eisen, Thonerde, namentlich aber mit Chromoxyd bildet es

schön violett gefärbte, sehr beständige Lacke. Aus diesem Grunde findet es starke Verwendung in der Kattundruckerei. Man druckt es meist mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft, wobei der unlösliche Chromlack auf der Faser niedergeschlagen wird. Auch zum Färben chromirter Wolle wird es viel benutzt.

Das Gallocyanin kommt in Form einer Paste zur Verwendung.

Erhitzt man das Gallocyanin mit Anilin, so findet Abspaltung von Kohlensäure statt und der einwerthige Anilinrest tritt an die Stelle der Carboxylgruppe. Es findet also eine ähnliche Reaktion statt, wie bei der Bildung der Cyanamine aus dem Naphtolblau. Auch hier wirkt der austretende Wasserstoff reducirend auf einen Theil des Farbstoffes.

Dem gebildeten Körper kommt die Constitution (*59*):



zu. Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf diese Verbindung reagiren, so tritt eine Sulfogruppe in den Anilinrest ein. Die entstandene Sulfosäure färbt Chrombeize mit rein blauer Farbe an und findet unter dem Namen „Delphinblau" als Farbstoff Verwendung.

Gallussäuremethyläther reagirt auf Nitrosodimethylanilin in ähnlicher Weise und erzeugt einen Gallocyaninmethyläther $C_{15}H_{11}N_2O_5CH_3$, welcher unter dem Namen „Prune" als Farbstoff Verwendung findet (*51*).

Während beim Gallocyanin die sauren Eigenschaften überwiegend sind, ist der Methyläther eine ausgesprochene Base, welche beständige, wasserlösliche Salze bildet. Er fixirt sich, analog andern basischen Farbstoffen, auf tannirter Baumwolle, verhält sich jedoch den Metallbeizen gegenüber wie Gallocyanin und erzeugt auf Chrombeize ein schönes Blauviolett.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallaminsäure entsteht ein dem Gallocyanin ähnlicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Gallaminblau" Verwendung findet.

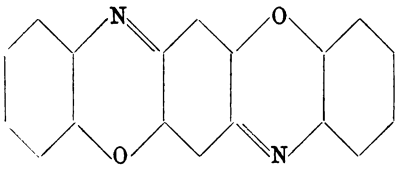
Liebermann'sche Phenolfarbstoffe (*30*).

Werden Phenole in concentrirter Schwefelsäurelösung bei einer Temperatur von 40—50° mit salpetriger Säure behandelt, so entstehen eigenthümliche, meist violett oder blau gefärbte Körper, welche einen ausgesprochenen Säurecharakter zeigen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren aus dieser Lösung gefällt werden.

Die aus den mehrwertigen Phenolen erhaltenen Farbstoffe dürften dem Resorufin analoge Oxazonfarbstoffe sein. Wenigstens ist der Liebermann'sche Orcinfarbstoff mit dem Orcirufin identificirt worden. (Nietzki und Mäckler (*64*)). Anders muss es sich aber mit den einwerthigen Phenolen verhalten. Vielleicht sind die hier entstehenden Körper die einfachsten Indophenole und die aus dem gewöhnlichen Phenol entstehende, mit blauer Farbe in Alkalien lösliche Substanz entspricht der Formel: $O = C_6H_4 = N - C_6H_4 . OH$.

Diese Ansicht gewinnt eine Stütze durch die Thatsache, dass sich der Körper auch durch Einwirkung von Chinonchlorimid oder Nitrosophenol auf Phenol, sowie durch gemeinschaftliche Oxydation des Letzteren mit p Amidophenol in schwefelsaurer Lösung, bildet.

Den Oxazonfarbstoffen steht ein Körper nahe, welcher zuerst von G. Fischer (*66*) durch Oxydation von o Amidophenol erhalten wurde. P. Seidel bezeichnet denselben als Triphendioxazin und ertheilt ihm die Constitutionsformel (*67*):



Die Substanz blidet orangerothe Krystalle, welche in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich sind und theilweise unzersetzt sublimiren. Die Lösungen fluoresciren grün. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

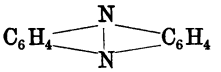
5. Azinfarbstoffe.

Als „Azinfarbstoffe" können vom Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse die meisten Körper zusammengefasst werden, welche man früher als Safranine und safraninartige Farbstoffe bezeichnete. Es gehören dahin die Eurhodine, das Toluylenroth und die sogenannten Neutralfarbstoffe, und schliesslich die Safranine sammt ihren zahlreichen Derivaten. Auch das Magdalaroth, das Mauveïn und die Induline schliessen sich dieser Reihe an.

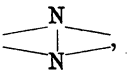
Der Anlass zur Aufklärung über die Constitution dieser grösstentheils schon lange bekannten Farbstoffe gab die von Witt gemachte Beobachtung, dass das Eurhodin, ein durch Einwirkung von α Naphtylamin auf o Amidoazotoluol entstehender Farbstoff dieser Kategorie (*37*), durch Entfernen einer Amidogruppe in Tolunaphtazin (Naphtylen-Toluylenchinoxalin) übergeht.

Alle diese Körper können als Derivate eines Azins (Chinoxalins von Hinsberg) betrachtet werden.

Der einfachste Repräsentant der Azine ist das Phenazin

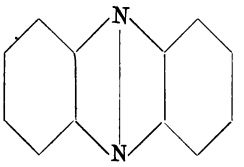


(Azophenylen von Claus und Rasenack).

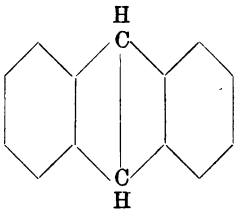
Die Gruppe  ,

welche hier in jedem Benzolrest zwei in Orthostellung befindliche Wasserstoffatome vertritt, muss als Chromophor der ganzen Körperklasse angesehen werden.

Diese Azingruppe bildet mit den vier benachbarten Kohlenstoffatomen einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass das Phenazin, analog dem Anthracen, als aus drei Ringen bestehend, aufgefasst werden kann.



Phenazin.

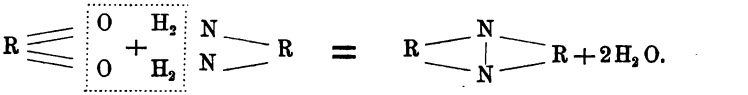


Anthracen.

MIN. EXPT. NTN. LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Die Azine sind gewissermaassen den Chinonaniliden analog. Während auf die Parachinone die Mono- oder Diamine stets nur mit einem Stickstoffatom auf einen Chinonsauerstoff reagiren, tritt bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Orthochinone dieselbe Reaktion zweimal ein: es werden beide Sauerstoffatome mit dem Amidwasserstoff in Form von Wasser ausgeschieden und je ein Stickstoffatom tritt in die Stelle derselben.

Die Reaktion wird durch folgendes Schema verdeutlicht:



Die einfachsten Azine sind an und für sich keine Farbstoffe, sondern nur schwach gefärbte Körper, deren Farbe meist die gelbe ist. Sie besitzen einen schwach basischen Charakter, die entstehenden Salze werden jedoch schon durch Wasser zersetzt.

Durch Eintritt von Amidogruppen wächst einerseits die Basicität, andrerseits der Farbstoffcharakter.

Hydroxyle erzeugen schwach saure Farbstoffe, denen jedoch nur ein geringes Färbevermögen zuzukommen scheint.

Die einfach amidirten Azine (Eurhodine) sind nur schwache Farbstoffe, erst durch Einführung von zwei oder mehreren Amidogruppen kommt die Farbstoffnatur zur vollen Geltung.

Die Azine stehen in naher Beziehung zu den Indaminen; während letztere als Derivate des Parachinondiimids aufgefasst werden müssen, entsprechen erstere dem Orthochinondiimid, nur liegt in letzterem Falle die in der Orthoreihe so häufige innere Condensation vor.

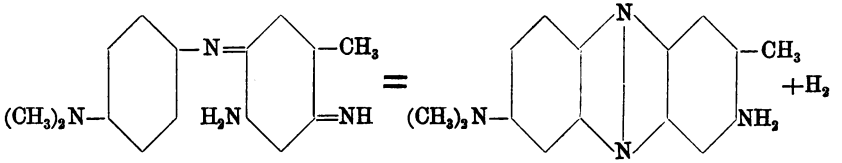
Der nahe Zusammenhang zwischen beiden Körperklassen wird noch deutlicher durch die Thatsache, dass die Indamine sich mit Leichtigkeit in Azine überführen lassen, und dass man unter Bedingungen, welche bei Monaminen mit offenen Parastellen zur Bildung von Indaminen führen, Azine erhält, wenn diese Parastellen besetzt sind.

Der erwähnte Uebergang der Indamine in Azine findet in besonders instruktiver Weise bei den amidirten Indaminen, z. B. dem Toluylenblau statt.

Erhitzt man eine wässerige Lösung von Toluylenblau längere Zeit, so geht dieser Körper unter Wasserstoffabspaltung in das

Toluylenroth, ein amidirtes Azin, über. Der abgespaltene Wasserstoff wird selbstverständlich nicht als solcher ausgeschieden, sondern verwandelt einen Theil des Toluylenblaus in seine Leukobase (*4*).

Der Vorgang der Toluylenrothbildung wird durch folgendes Schema verdeutlicht:



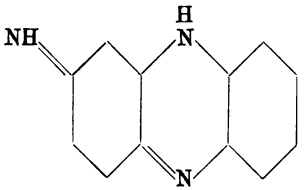
Toluylenblau. Toluylenroth.

Die der einen Imidgruppe benachbarte Amidogruppe greift demnach unter Abstossung ihrer Wasserstoffatome in den zweiten Benzolkern ein, während gleichzeitig die zweite Imidgruppe zu Amid reducirt wird.

Ist bei der Reaktion ein Oxydationsmittel vorhanden, so findet der erwähnte theilweise Uebergang des Toluylenblaus in die Leukobase nicht statt.

Die einfachsten Indamine gehen nur in die Azine über, wenn gleichzeitig ein primäres Amin vorhanden ist, und bilden dann die Safranine, welche vermuthlich die Phenylazoniumgruppe, d. h. in der Azingruppe ein fünfwerthiges Stickstoffatom enthalten, welches gleichzeitig an Chlor und an einen Benzolrest gebunden ist.

Die nicht zu verkennende Analogie der amidirten und hydroxylirten Azine mit den Oxazimen und Oxazonen hat verschiedene Chemiker veranlasst die Formel derselben in anderer Weise zu constituiren. Analog dem einfachsten Oxazim könnte dem einfachsten Eurhodin die Constitutionsformel:



zukommen.

Diese Formel, welche Oxazime, Thiazime, Eurhodine, Safranine und Induline unter ein gemeinsames Schema bringt, hat in der That etwas Verlockendes, und es ist kaum daran zu zweifeln, dass sie die Constitution einzelner der hier behandelten Körper am besten

erklärt. Einer Verallgemeinerung derselben stehen aber eine Menge von Thatsachen entgegen. So reagiren die Eurhodine als wahre Amido-, die Eurhodole als wahre Hydroxylderivate. Auch hier wird häufig Tautomerie angenommen werden müssen.

Wie oben erwähnt, wird der Basencharakter der Azine durch Einführung von Amidogruppen gesteigert, diese Amidogruppen sind jedoch nicht immer die Träger der salzbildenden Eigenschaften. Es ist vielmehr die Azingruppe, welcher diese Rolle zukommt. Führt man z. B. in die vorhandenen Amidogruppen Acetylreste ein, so wird der Basencharakter der Verbindung zwar herabgedrückt, aber nicht aufgehoben.

Es ergiebt sich dieses ferner aus dem Verhalten der mehrsäurigen Salze und der entsprechenden Diazoverbindungen.

Diamidoazine bilden meist drei Reihen von Salzen, von denen die einsäurigen roth, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün sind. Die beiden letzteren Verbindungen werden bereits durch Wasser zersetzt, die erstere dagegen ist beständig.

Führt man in ein solches Azin eine Diazogruppe ein, so bildet diese beständige zweisäurige Salze, welchen ebenfalls die blaue Farbe zukommt. Eine zweite Diazogruppe bewirkt die Bildung eines ebenfalls beständigen grünen Salzes. Diazogruppen kann aber nur die Amidogruppe bilden, und aus der Thatsache, dass diese Umwandlung den Säuregehalt um ein Molekül vermehrt, ergiebt sich, dass der in den rothen Salzen vorhandene Säurerest nicht an eine Amidogruppe gebunden sein kann.

Da sich die amidirten Azine mit der Farbe ihrer einsäurigen und nicht der mehrsäurigen Salze auf der Faser fixiren, so muss es auch die Azingruppe sein, welche diese Verbindung vermittelt.

Bei den niedriger amidirten Azinen scheinen beide Stickstoffatome unter Umständen Säure fixiren zu können, wenigstens lässt die mannigfaltige Farbenveränderung, welche viele dieser Körper durch concentrirte Säuren erleiden, darauf schliessen.

Die Azinfarbstoffe zeichnen sich meist durch eine stark ausgesprochene Fluorescenz aus, welche bei einigen in der alkoholischen Lösung der Salze, bei andern in der ätherischen Lösung der Base zum Vorschein kommt.

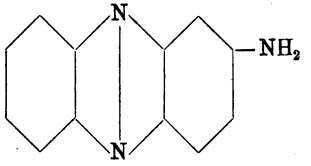
Da die Zahl der dargestellten Azine eine sehr grosse ist, können wir hier nur diejenigen berücksichtigen, welche für die Farbstoffchemie ein praktisches oder theoretisches Interesse besitzen.

A. Eurhodine (*37*, *38*) (Amidoazine).

Diese von Witt entdeckten Körper entstehen durch Einwirkung von o Amidoazokörpern auf Monamine (o Amidoazotoluol auf α Naphtylamin), durch Einwirkung von Orthochinonen auf Triamine, welche zwei Amidogruppen in benachbarter Stellung enthalten, sowie durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Chinondichlordiimid auf gewisse Monamine mit besetzten Parastellen (*50*, *52*). Ursprünglich bezeichnet Witt mit dem Namen Eurhodine nur die Monoamidoazine. Wir nehmen jedoch keinen Anstand diese Bezeichnung ganz allgemein für amidirte Azine zu gebrauchen.

Die einfachsten Eurhodine sind im Allgemeinen schwach basische Farbstoffe. Ihre Base ist meist gelb gefärbt, die einsäurigen Salze sind roth, die zweisäurigen grün. Beide werden schon durch Wasser zersetzt. Die einsäurigen Salze färben Seide mit rother Farbe an, beim Waschen mit Wasser geht diese jedoch in die gelbe Färbung der Base über. Concentrirte Schwefelsäure löst die meisten Eurhodine mit rother Farbe, beim Verdünnen geht diese durch Schwarz in Grün und schiesslich wieder in Roth über. Ihre ätherische Lösung zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz.

Amidophenazin.



Entsteht durch Erhitzen des unsymmetrischen Diamidophenazins mit Zinkstaub, ausserdem bei Oxydation des unsymmetrischen Orthooxy-Diamidodiphenylamins:

$$\overset{2}{\mathrm{HO}}\,\mathrm{C_6H_4} - \overset{1}{\mathrm{NH}} - \mathrm{C_6H_3} - \overset{2}{\mathrm{NH_2}} \cdot \overset{4}{\mathrm{NH_2}} \quad (101).$$

Starke Base: lange rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 265. In verdünnten Säuren mit rother, in concentrirten mit grüner Farbe löslich (*68*).

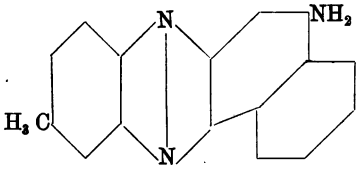
Eurhodin $\mathrm{C_{17}H_{13}N_3}$ (*37*).

Entsteht durch Erhitzen von o Amidoazotoluol mit salzsaurem Naphtylamin. Base: goldgelbe, in Alkohol und Aether schwer, in Anilin und Phenol leicht lösliche Nadeln. Sublimirt unzersetzt. In

Aether mit grüner Fluorescenz löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Schwarz in Grün und schliesslich wieder in Roth übergeht. Wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche beim Kochen mit Alkohol den Eurhodoläthyläther: $C_{17}H_{11}N_2-OC_2H_5$ giebt.

Das salzsaure Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3HCl$ bildet granatrothe, broncegläzende Nadeln.

Nach Witt kommt diesem Eurhodin die Constitution:



zu (*38*). Der Körper hat für die Eurhodine eine theoretische Bedeutung erlangt, weil durch seine Ueberführung in Naphtotolazin der Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Azinen zum ersten Mal erwiesen wurde.

Eurhodin $H_2N-C_6H_3\begin{<}{N}{|}{N}\end{>}C_{10}H_6$ (*50*).

Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf βNaphtylamin nach dem Schema:

$$ClN=C_6H_4=NCl+C_{10}H_7NH_2=C_6H_3\begin{<}{N}{|}{N}\end{>}C_{10}H_6+2HCl.$$
$$|$$
$$NH_2$$

Die Base ist gelb gefärbt und fluorescirt in ätherischer Lösung. Die Salze sind roth, ohne Fluorescenz, und werden durch Wasser zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit brauner Farbe. Durch Kochen mit salpetriger Säure und Alkohol geht der Körper in Naphtophenazin:

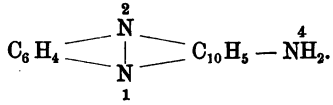
$$C_6H_4\begin{<}{N}{|}{N}\end{>}C_{10}H_6 \text{ über.}$$

Dimethylderivat:

$$(CH_3)_2NC_6H_3\begin{<}{N}{|}{N}\end{>}C_{10}H_6.$$

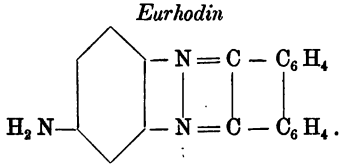
Entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf βNaphtylamin (*52*).

Gelbe Base, bildet blaue zersetzliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe (*52*).



Entsteht durch Erhitzen von o Phenylendiamin mit salzsaurem Benzolazo- *α* Naphtylamin. Ferner durch Einwirkung von o Phenylendiamin auf Oxynaphtochinonimid (*75*).

Eurhodin



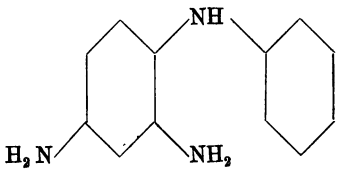
Entsteht durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf das unsymmetrische Triamidobenzol. Die Base bildet gelbe Flocken oder ein braunes, schimmerndes Krystallpulver. Die Salze sind schwer löslich, carminroth. Reaktionen wie bei vorigem (*38*).

Eurhodine bilden sich ferner aus Triamidobenzol mit *β* Naphtolchinon, mit Glyoxal, Benzil, Isatin, sowie mit Leukonsäure.

Dimethyleurhodin $(CH_3)_2N - C_6H_3 = N_2 = C_6H_3CH_3$ (*39*) entsteht durch Kochen des diazotirten Toluylenroths mit Alkohol.

Während, wie oben erwähnt, *β* Naphtylamin sich mit Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin zu Eurhodinen condensirt, scheint eine ähnliche Reaktion bei Monaminen der Benzolreihe nicht statt zu finden, gleichviel, ob diese besetzte oder freie Parastellen enthalten.

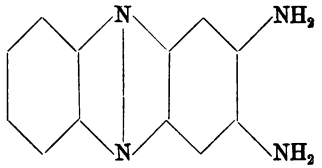
Auch durch Oxydation des unsymmetrischen Diamidodiphenylamins



konnte bisher kein Eurhodin erhalten werden. Es scheint hier, wie bei den weiter unten beschriebenen Eurhodinen der Toluylenblaugruppe eine zweite durch reaktionsfähige Gruppen besetzte Parastelle zum Imidstickstoff nothwendig zu sein.

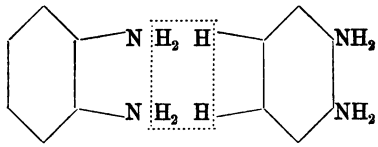
Diamidoazine.

1. Unsymmetrisches Diamidophenazin (70, 71).



Wurde zuerst von Griess (*71*) durch Oxydation des o-Phenylendiamins dargestellt.

O. Fischer und E. Hepp (*70*) stellten unlängst die Constitution der Substanz fest. Die Bildung des Körpers geht augenscheinlich nach folgendem Schema vor sich:



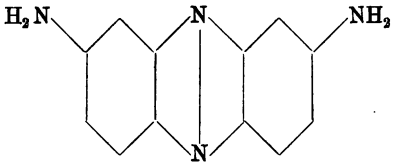
Die Stickstoffatome des einen Moleküls scheinen auch hier zu den Amidogruppen des anderen stets in Parastellung einzugreifen. Wo diese Parastellen durch beständige Gruppen besetzt sind, wie z. B. im Toluylendiamin von der Stellung:

$$\overset{1}{NH_2}.\overset{2}{NH_2}.\overset{4}{CH_3},$$

findet keine Azinbildung statt. Befinden sich an diesen Stellen Amidogruppen, wie im unsymmetrischen Triamido- und im symmetrischen Tetramidobenzol, so werden diese bei der Azinbildung eliminirt (*72*).

Das Diamidophenazin bildet lange, gelbbraune Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner, in verdünnten Säuren mit orangerother Farbe lösen.

2. Symmetrisches Diamidophenazin (73).



Dieser Körper muss als das einfachste Glied der Toluylenrothgruppe betrachtet werden. Er bildet sich durch heisse Oxydation des Triamidodiphenylamins der Constitution:

$$\overset{4}{N}H_2 . \overset{2}{N}H_2 . C_6H_3 - \overset{1}{N}H - C_6H_4\overset{4}{N}H_2,$$

sowie durch Kochen des daraus erhaltenen Indamins mit Wasser.

Gelbe, bei 280° schmelzende Nadeln.

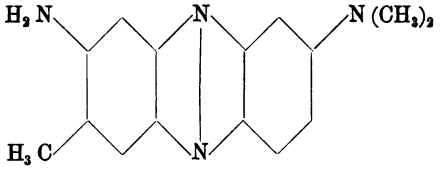
Die Lösung der einsäurigen Salze ist schön roth und färbt Seide und tannirte Baumwolle mit cochenillerother Nuance an.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth übergeht. Das einsäurige Nitrat ist schwerlöslich.

Durch Ueberführung in eine Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit Alkohol entsteht Phenazin.

Der Körper entsteht auch durch gemeinsame Oxydation von Para- und Metaphenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf letztere Base, in beiden Fällen in der Siedehitze.

Toluylenroth (4).



Dieser von Witt entdeckte Körper ist als der zuerst bekannte Repräsentant der symmetrischen Diamidoazine, sowie der Eurhodine überhaupt, von geschichtlichem Interesse.

Das Toluylenroth entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus (Amidoindamin) unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen (*4*) (siehe Einleitung zu den Azinfarbstoffen), sowie durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit mToluylendiamin in der Siedehitze.

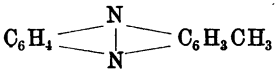
Die Base bildet orangerothe, 4 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche bei 150° in die wasserfreie blutrothe Verbindung übergehen (*4*). Ihre alkoholische und ätherische Lösung fluorescirt stark.

Das einsäurige Chlorhydrat ist ein schön rosenrother Farbstoff; durch Salzsäure wird es himmelblau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt. Das Zinnchloriddoppelsalz bildet metallglänzende Krystalle (*4*).

Das Toluylenroth findet unter dem Namen „Neutralroth" technische Verwendung und färbt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle. Der durch Alkalien bewirkte Umschlag der Färbung von Roth in Gelb steht jedoch einer allgemeineren Anwendung entgegen.

Das Toluylenroth enthält eine freie Amidogruppe und bildet einen blauen Diazokörper. Durch Kochen desselben mit Alkohol entsteht das dimethylirte Eurhodin $C_{15}H_{15}N_3$ (*39*).

Durch gemeinsame Oxydation von pPhenylendiamin und mToluylendiamin entsteht ein methylfreies Toluylenblau, welches beim Erhitzen in das entsprechende Toluylenroth übergeht. Dasselbe bildet eine Tetrazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol in Methylphenazin (Benzol-Tolazin)



übergeht (*39*).

Bei der Behandlung von Toluylenblau mit überschüssigem mToluylendiamin entsteht ein violetter Farbstoff, welchem Witt den Namen Toluylenviolett und die Formel $C_{14}H_{14}N_4$ ertheilt (*4*).

Aehnliche Farbstoffe bilden sich bei gemeinsamer Oxydation von Dimethyl-pPhenylendiamin und mPhenylendiamin und finden unter dem Namen „Neutralviolett" technische Verwendung.

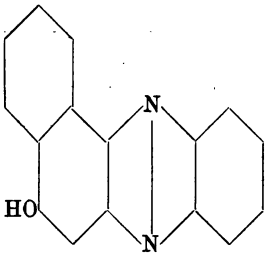
B. Eurhodole (Oxyazine)

entstehen aus den Azinsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali (*40*), sowie beim Erhitzen der Eurhodine mit concentrirter Salzsäure auf 180° (*38*).

Sie sind den Eurhodinen in Färbung und Fluorescenz ähnlich, besitzen aber sowohl Basen- als Phenolcharakter. In concentrirter Schwefelsäure zeigen sie ähnliche Farbenerscheinungen wie die Eurhodine.

Monooxyazine.

Oxynaphtophenazin.

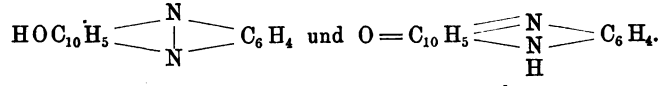


Dieser Körper entsteht durch Erhitzen der entsprechenden Amidoverbindung mit Salzsäure (*68*), ferner durch Condensation von o Phenylendiamin mit Oxynaphtochinon (*75*).

Bemerkenswerth ist, dass der Körper durch Behandlung mit Jodmethyl in zwei isomere Methyläther übergeht, von denen der eine die Methylgruppe am Sauerstoff, der andre am Stickstoff enthält.

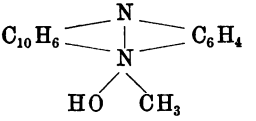
Letzterer Methyläther entsteht auch durch Einwirkung von Methyl-o Phenylendiamin auf Oxynaphtochinon.

Kehrmann und Messinger, welche diese Thatsache beobachteten, schliessen daraus auf eine Tautomerie des Körpers im Sinne der beiden Formeln (*76*):



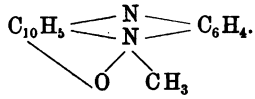
Es ist eine solche Annahme zwar nicht ganz unberechtigt, aber doch nicht nothwendig.

Die Muttersubstanz des Stickstoffäthers muss jedenfalls eine Azoniumbase:



sein.

Tritt aber in einen solchen Körper eine saure Gruppe, wie die Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, so muss nothwendig eine Salzbildung zwischen derselben und der stark basischen Ammoniumgruppe erfolgen und der entstandene Körper kann die folgende Constitution besitzen:



Aehnliche Anhydrisationen finden ja bei der Trimethylamidobenzoësäure und Sulfanilsäure statt.

Eurhodol $C_{17}H_{12}N_2O$ entsteht durch Erhitzen des Eurhodins $C_{17}H_{13}N_3$ mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, wird daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt (*38*).

Dioxazine.

Unsymmetrisches Dioxyphenazin entsteht durch Erhitzen des unsymmetrischen Diamidophenazins mit Salzsäure auf 200° (*68*), ferner durch Condensation von Orthophenylendiamin mit dem symmetrischen Dioxychinon. Rothgelbe Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten (*74*).

Das Diacetylderivat schmilzt bei 230°.

Dioxyphenyltolazin $(HO)_2C_6H_2=N_2=C_7H_6$, entsteht aus Dioxychinon und oToluylendiamin. Bei 265° schmelzende Nadeln (*74*).

Dioxynaphtophenazin $(OH)_2C_6H_2=N_2=C_{10}H_6$. Aus Dioxychinon und Naphtylendiamin 1 : 2. Schwerlöslich, durch concentrirte Schwefelsäure violett (*74*).

C. Safranine (*1*, *2*, *3*, *4*).

Unter der Bezeichnung „Safranine“ kann man eine Reihe von Farbstoffen zusammenfassen, welche sämmtlich vier Stickstoffatome enthalten Hier sind jedoch nicht wie bei den übrigen Eurhodinfarbstoffen zwei, sondern mindestens drei Kohlenwasserstoffkerne vorhanden. Obwohl ihr ganzer Charakter zeigt, dass sie den Phenazinfarbstoffen angehören, zeigen sie doch von den bisher beschriebenen ein in vielen Punkten abweichendes Verhalten. Vor allem ist hier der auffallend starke Basencharakter zu erwähnen, welcher in vieler Hinsicht an die quarternären Ammoniumbasen erinnert. Auch besitzen sie den für diese Körper charakteristischen bitteren Geschmack. Abweichend von den übrigen Azinfarbstoffen ist der Umstand, dass die freie Base dieselbe Färbung besitzt, wie das einsäurige Salz.

Die stark basischen Eigenschaften liegen hier jedenfalls in der Azingruppe. Ausserdem sind zwei Amidogruppen vorhanden. Letztere lassen ihren Wasserstoff durch Alkohol oder Säureradikale ersetzen; der Umstand, dass die Diacetylderivate noch einsäurige Basen sind, zeigt jedoch, dass die stark basische Azingruppe hier intakt geblieben ist.

Die Safranine bilden drei Reihen von Salzen. Die einsäurigen sind wie die Base roth und sehr beständig, die zweisäurigen blau und die dreisäurigen grün. Die beiden letzteren werden durch Wasser zersetzt. Die dreisäurigen (grünen) Salze existiren nur in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure oder sehr concentrirter Salzsäure.

Beide Amidogruppen lassen sich diazotiren (*1*). Die primäre Diazoverbindung bildet blaue zweisäurige Salze. Sie entsteht in schwach sauren Lösungen und entspricht den blauen zweisäurigen Safraninsalzen. Die grüne Tetrazoverbindung ist nicht analysirt, dürfte jedoch den dreisäurigen Salzen entsprechen. Die Salze dieser Verbindungen werden durch Wasser nicht zersetzt.

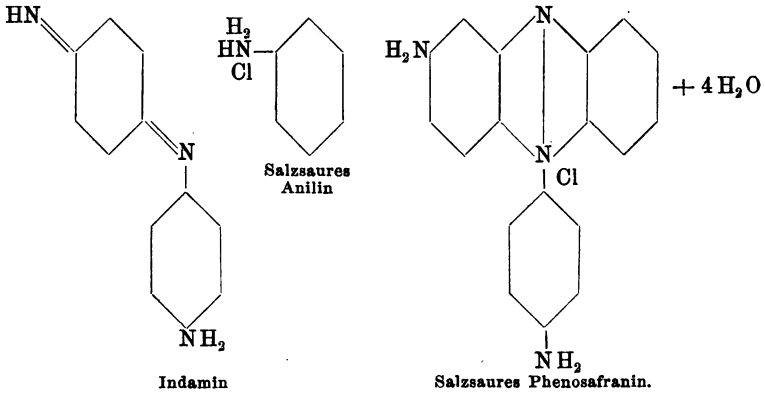
Safranine entstehen in folgenden Reaktionen: Durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, unter theilweiser Reduktion der letzteren (*1*, *3*, *4*), durch gemeinsame Oxydation von p Diamidodiphenylamin und seinen Analogen mit primären Basen (*1*), sowie von p Diaminen mit 2 Mol. der letzteren (*3*, *4*).

Bei der Oxydation der p Diamine mit Monaminen können zwei verschiedene Monamine in die Reaktion eingreifen, von denen nur das eine primär sein muss. Für das Diamin und ein Monamin gelten die Bedingungen, welche für die Bildung eines Indamins nöthig sind, d. h. das Diamin darf nur an einem Stickstoff substituirt sein und das Monamin muss eine unbesetzte Parastelle enthalten. Da ein Indamin stets als Zwischenprodukt auftritt, so beruhen alle drei erwähnten Methoden auf derselben Reaktion, d. h. es bildet sich Indamin entweder aus dem Diamidodiphenylamin oder durch Condensation des Diamins mit Monamin. Das Monamin, welches auf das Indamin reagirt, darf in der Amidogruppe nicht substituirt sein, kann jedoch besetzte Parastellen enthalten. Der Umstand, dass nicht alle primären Monamine zu dieser Reaktion brauchbar sind, dass u. A. Monamine mit besetzten Orthostellen, wie das Mesidin und das benachbarte Metaxylidin mit Indaminen kein Safranin bilden (*41*), lassen vermuthen, dass die Monamine nicht

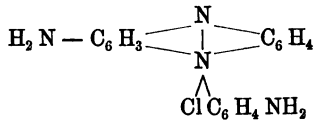
nur mit dem Stickstoff, sondern gleichzeitig mit einer Orthostelle des Kerns eingreifen.

Diese Annahme wird durch die Thatsache gestützt, dass die Formel des einfachsten Safranins keine symmetrische sein kann, weil sich ihre Amidogruppen als ungleichwerthig erwiesen haben. Es lassen sich nämlich zwei verschiedene in je einer Amidogruppe substituirte Alkylderivate herstellen, welche sich beide in Diazoverbindungen überführen lassen, also noch eine freie Amidogruppe enthalten (*1, 41*).

Auf Grund der obigen Thatsachen sind verschiedene Constitutionsformeln für das einfachste Safranin vorgeschlagen worden, doch lässt sich nur eine derselben, die Formel von Witt, mit ersteren in Einklang bringen. Nach Witt geht die Safraninbildung aus dem einfachsten Indamin und Anilin folgendem Schema gemäss von Statten:



Das Anilin lagert sich nach dieser Auffassung mit seinem Benzolkern an den Diphenylaminstickstoff, es entsteht ein Derivat des Triphenylamins und die Indaminbindung wird gelöst, gleichzeitig greift der Stickstoff des Anilins in einen Kern des ursprünglichen Indamins, und zwar in die Orthostelle zum Diphenylaminstickstoff ein und es schliessen die Stickstoffatome den Azinring. Diese Safraninformel, welche in abgekürzter Form die folgende Gestalt hat:



entspricht den Thatsachen vorzüglich.

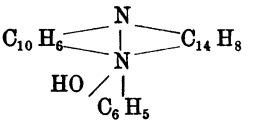
Hier sind die beiden Amidogruppen ungleichwerthig, und daher die Verschiedenheit der Alkylsubstitutionsprodukte verständlich. Der fünfwerthige, gleichzeitig an Chlor und an Benzol gebundene Stickstoff würde der grossen Beständigkeit der einsäurigen Safraninsalze Rechnung tragen[1]).

Eine weitere Stütze hat diese Formel durch die Beobachtung erhalten, dass die Safraninbase ein Wassermolekül enthält (*49*), sowie durch die Darstellung andrer Phenylazoniumverbindungen.

Witt erhielt einen solchen Körper durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf oAmidophenyl-βNaphtylamin

$$H_2\overset{2}{N} - C_{10}H_6 - \overset{1}{NH} - C_6H_5$$

und ertheilt demselben die Formel:



Hierher gehören offenbar auch die durch Einwirkung von Chinondichlorimid sowie von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-βNaphtylamin (*50*, *52*) erzeugten Farbstoffe. (Siehe Seite 212.)

Die Safraninfarbstoffe sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze meist roth gefärbt, durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppen wird diese Färbung nach violett hin modificirt.

Die Einführung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen in die Benzolkerne bewirkt dagegen eine Aenderung der Nuance nach gelb.

Auf der thierischen Faser sowie auf tannirter Baumwolle fixiren sich die Safranine mit grosser Leichtigkeit und erzeugen darauf die Nuance ihrer einsäurigen Salze. Ungebeizte Baumwolle fixirt ebenfalls geringe Mengen davon.

Die zweisäurigen Salze entstehen durch mässig concentrirte Salzsäure und sind blau, die dreisäurigen durch concentrirte Schwefelsäure und sind grün gefärbt. Beide existiren nur bei Gegenwart eines

---

[1]) In letzter Zeit wird die Existenz zweier unsymmetrischer Alkylsafranine, sowie die unsymmetrische Safraninformel überhaupt, in Zweifel gezogen. Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand, welche der Verfasser unternommen hat, werden hoffentlich diese Frage mit Sicherheit entscheiden. Bis zu dieser definitiven Entscheidung möchten wir aber noch die bisherigen Anschauungen gelten lassen.

Ueberschusses der betreffenden Säure und werden durch Wasser in die einsäurigen umgewandelt.

Die Basen, welche man durch Zersetzen der Sulfate mit Barythydrat darstellen kann, sind in Wasser leicht löslich und besitzen meist die Färbung der einsäurigen Salze. Durch Kohlensäure werden sie in das Carbonat übergeführt.

Durch Reduktion gehen die Safranine in Leukokörper über, welche in saurer Lösung ziemlich beständig sind, in alkalischer jedoch fast augenblicklich durch den Luftsauerstoff in die ursprünglichen Farbstoffe übergeführt werden. Nimmt man die Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung vor, so wird für 1 Molekühl Safranin 1 Molekül $SnCl_2$ verbraucht. Daraus geht hervor, dass Safranin bei seinem Uebergang in die Leukobase zwei Wasserstoffatome addirt.

Durch anhaltendes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Phenosafranin in eine farblose sehr beständige Base: $C_{18}H_{19}N_3O$ über (*49*).

Safranine bilden sich, ausser den oben erwähnten Reaktionen, bei der Einwirkung von Aminen auf Amidoazokörper (*45*), sowie bei Oxydation der Letzteren, schliesslich bei der Oxydation der Mauveïne (*28*).

Die Bildung aus Amidoazokörpern beruht wohl auf einer Spaltung derselben in Paradiamine und Monamine, also auf dem Princip der schon mitgetheilten Entstehungsweise.

Zur technischen Darstellung der Safranine bedient man sich jetzt ausschliesslich des Verfahrens, welches auf der Oxydation von 1 Mol. Paradiamin mit 2 Mol. Monamin beruht.

Man erhält das betreffende Basengemisch durch Reduktion von Amidoazokörpern. Man stellt gewöhnlich aus Orthotoluidin (häufig benutzt man die aus Orthotoluidin und Anilin bestehenden Fuchsinéchappés) durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzssäure, ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin dar. Man reducirt darauf mit Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p Toluylendiamin und 2 Mol. o Tuluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter neutraler Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Statt des Bichromats wird häufig auch Weldonbraunstein bei Gegenwart von etwas Oxalsäure angewandt. Es entstehen dabei zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüs-

sigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauveïn?), welche einen schwächer basischen Charakter besitzen und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

Als Farbstoffe kommen fast nur die Tolusafranine zur Verwendung, letztere erstreckt sich hauptsächlich auf die Baumwollfärberei. Man benutzt die Körper meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoidin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen.

Auch in der Seidenfärberei findet das Safranin zur Erzeugung schöner Rosatöne Verwendung.

Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$ (*22, 1, 2, 3*).

Dieser Körper wurde zuerst von Witt durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin dargestellt (*4*). Er entsteht ferner durch Oxydation gleicher Moleküle von Anilin und p Diamidodiphenylamin (*1*).

Die freie Base lässt sich durch genaues Zersetzen des Sulfats mit Baryumhydrat erhalten. Concentrirt man die erhaltene Lösung im Vakuum, so krystallisirt die Base plötzlich in kleinen grünglänzenden Blättchen aus und hat dann ihre leichte Löslichkeit in Wasser verloren.

Ihre Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{18}H_{16}N_4O = C_{18}H_{14}N_4 + H_2O$. Bei 150° verliert sie jedoch etwa $^1/_2$ Mol. Wasser.

Die Safraninbase ist ziemlich veränderlich und spaltet schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak ab.

Die alkoholische Lösung, sowohl der Base als der Salze, zeigt starke Fluorescenz, welche den wässerigen Lösungen völlig abgeht.

Das Chlorhydrat $C_{18}H_{14}N_4HCl$ krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in grünglänzenden Blättchen, aus reinem Wasser in langen stahlblauen Nadeln. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt. Kochsalz, sowie concentrirte Salzsäure scheidet es daraus ab.

Nitrat, $C_{18}H_{14}N_4HNO_3$, grüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure (*1, 2*).

Sulfat (*1*), $C_{18}H_{14}N_4H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

Platinsalz (*1*), $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser.

Diacetylchlorhydrat (*1*), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2HCl$. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Chlorhydrat des Phenosafranins. Unlösliche braunschillernde Blättchen. Löst sich in alkoholischer Alkalilauge mit violetter Farbe. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Essigsäure und Phenosafranin gespalten. Jodhydrat (*1*), $C_{22}H_{19}N_4O_2J$.

Die ziemlich starke Basicität der Acetylsafranine kann als wichtigstes Argument für die Azoniumformel gelten.

Diazoverbindungen (*1*).

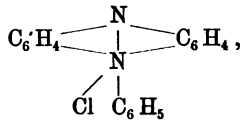
Chlorid: $C_{18}H_{12}N_3HCl$ mit $\backslash N=NCl$ bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die saure Lösung des Phenosafraninchlorhydrats. Die Lösung des Körpers ist blau gefärbt wie die zweisäurigen Salze des Safranins, ändert jedoch ihre Farbe beim Verdünnen nicht.

Platinsalz, breite blaue Nadeln.

Goldsalz, $C_{18}H_{13}N_5Cl_2(AuCl_3)_2$. Grünlich graue Nadeln. Spaltet beim Kochen mit Wasser 2 N ab.

Durch Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht das Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$ (siehe unten).

Behandelt man die grüne Lösung des Phenosafranins in concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure, so entsteht nach dem Verdünnen mit Wasser eine grün bleibende Lösung, welche vermuthlich die Tetrazoverbindung des Safranins enthält (*1*). Durch Kochen derselben mit Alkohol entsteht eine violette Base, welche mit Säuren gelbe Salze bildet. Der Körper stellt in Form seines Chlorhydrats vermuthlich das Phenazinphenylchlorid



die Muttersubstanz der Safranine, dar (*43*). Interessant ist, dass die Farbenveränderungen, welche der Körper mit Säuren erleidet, genau die der acetylirten Safranine sind, dass es also mit Bezug darauf gleichgiltig zu sein scheint, ob eine Amidogruppe entfernt wird oder durch Acetyl substituirt ist (*43*).

Derselbe Körper lässt sich mit noch grösserer Leichtigkeit aus dem Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$ darstellen. Als Zwischenprodukt entsteht dabei eine gelbe Diazoverbindung.

α Dimethylphenosafranin (2), $C_{18}H_{12}N_4(CH_3)_2$.

Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin.

Chlorhydat, $C_{20}H_{18}N_4HCl$. Fuchsinrother Farbstoff.

Nitrat, $C_{20}H_{18}N_4HNO_3$. Grünschillernde Nadeln.

Platinsalz, $(C_{20}H_{18}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das α Dimethylphenosafranin findet in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes unter dem Namen „Fuchsia" in Druckerei und Baumwollfärberei Verwendung.

Ein ähnlicher dem obigen homologer Farbstoff wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf käufliches Xylidin dargestellt und kommt unter dem Namen „Girofflé" in den Handel.

β Dimethylphenosafranin (41, 43).

Entsteht durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin. Nitrat: braune Blättchen.

In Färbung dem vorigen ähnlich. Krystallographische Vergleichung der Nitrate siehe *(43)*.

Diäthylsafranin (1), $C_{18}H_{12}N_4(C_2H_5)_2$.

α) Aus 1 Molekül Diäthylparaphenylendiamin und 2 Mol. Anilin.

β) Aus gleichen Molekülen Paraphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin. Beide Modifikationen bilden in grünschillernden Nadeln krystallisirende Chlorhydrate, welche rothviolette Farbstoffe sind. Das Chlorhydrat der β-Modifikation ist in Wasser viel löslicher als das der α-Modifikation.

Platinsalze, $(C_{22}H_{23}N_4Cl)_2PtCl_4$.

Acetylderivate *(1)*.

Die Diäthylsafranine geben beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat basische Monacetylderivate, deren Chlorhydrat nach der Formel $C_{22}H_{23}N_4ClC_2H_3O$ zusammengesetzt sind. Diese bilden braunschillernde Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe lösen. Die alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Diazokörper.

Die Diäthylsafranine bilden mit salpetriger Säure Diazokörper, welche den primären Diazoverbindungen des Phenosafranins analog sind. Die Lösung derselben ist grünlich blau gefärbt.

Das Chlorid entspricht der Formel $C_{22}H_{20}N_3HClN = NCl$.

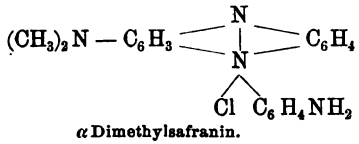
Platinsalze. Kupferschillernde, fast schwarze Nadeln:

$$C_{22}H_{21}N_5Cl_2PtCl_4.$$

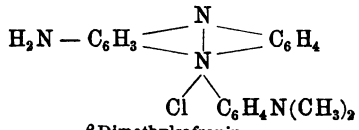
Die Thatsache, dass beide Modifikationen des Dimethyl- und Diäthylsafranins Diazokörper bilden, liefert den sichern Beweis für die Existenz zweier Amidogruppen im Safranin.

Zwei isomere Monoäthylsafranine wurden auf analogem Wege dargestellt.

Die Constitution der α- und β-Verbindung entspricht vermuthlich den nachstehenden Formeln:



α Dimethylsafranin.



β Dimethylsafranin.

(Vergl. Indamine Seite 127).

Tetramethylphenosafranin (*2*), $C_{18}H_{10}N_4(CH_3)_4$.

Entsteht aus 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin, 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Anilin.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{22}N_4HCl$.

Nitrat, $C_{22}H_{22}N_4HNO_3 + H_2O$. Bräunlich violette millimeterdicke Krystalle. Violetter, stark fluorescirender Farbstoff.

Tetraäthylphenosafranin (*1*), $C_{18}H_{10}N_4(C_2H_5)_4$.

Entsteht durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin.

Bildet ein sehr schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz, welches einen goldgelben Reflex zeigt. Blauvioletter Farbstoff, welcher auf Seide eine prachtvolle Fluorescenz zeigt, am Licht jedoch sehr schnell verändert wird. Derselbe hat unter dem Namen Amethystviolett Verwendung gefunden.

Platinsalz, $(C_{26}H_{30}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Das Tetraäthylsafranin wird weder durch salpetrige Säure noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen.

Tolusafranin (*24*), $C_{21}H_{20}N_4$.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{20}N_4HCl$, feine röthlichbraune Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

$(C_{21}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$, gelbrothes krystallinisches Pulver.

Nitrat, $C_{21}H_{20}N_4HNO_3$, rothbraune, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Pikrat, $C_{21}H_{20}N_4C_6H_2(NO_2)_3OH$.

In Wasser und Alkohol unlösliche braunrothe Nadeln.

Ausser der Orthoverbindung, welche durch Oxydation von 1 Mol. pToluylendiamin und 2 Mol. Orthotoluidin entsteht, existirt eine Verbindung, welche aus gleichen Molekülen Toluylendiamin, Para- und Orthotoluidin gebildet ist, und sich durch schwierige Löslichkeit von der vorigen unterscheidet. Beide kommen in Gestalt ihrer Chlorhydrate im Safranin des Handels vor. Letzteres enthält, wenn es, wie dieses üblich ist, aus einem Gemisch von Anilin und Toluidin bereitet wurde, das niedere Homologe $C_{20}H_{18}N_4$. Alle diese Farbstoffe sind in der Nüance fast nicht von einander verschieden. Sie erzeugen auf Seide, Wolle oder tannirter Baumwolle Farbtöne, welche zwischen Fuchsin und Ponceau etwa die Mitte halten.

Oxydirt man Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Orthoanisidin oder 2 Mol. Orthoamidophenetol, so entstehen Farbstoffe, welche als Oxymethyl- oder Oxyäthylderivate des Phenosafranins aufzufassen sind. Dem Orthoanisidinkörper dürfte die Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}(OCH_3)_2N_4$ zukommen.

Aehnliche Produkte entstehen, wenn das Orthoanisidin zur Hälfte durch Paraanisidin oder ein anderes primäres Monamin ersetzt wird. Diese Farbstoffe zeichnen sich vor dem Safranin durch eine gelbstichige, sehr reine Nuance aus. Auf Seide gefärbt, fluoresciren dieselben stark und erzeugen Nuancen, welche den mit Eosin erhaltenen ähnlich sind. Wegen ihres hohen Preises haben dieselben bisher keine technische Verwendung gefunden.

Aposafranin $C_{18}H_{13}N_3$ (*43*, *49*).

Dieser Körper entsteht, wie schon oben erwähnt, durch Kochen der primären Diazoverbindung des Phenosafranins mit Alkohol.

Seine Salze sind fuchsinroth gefärbt und fluoresciren in alkoholischer Lösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelb-

brauner Farbe, die Lösung färbt sich beim Verdünnen grün, später direkt roth, ohne dass hier Blau als Zwischenphase auftritt.

Nitrat, $C_{18}H_{13}N_3HNO_3$, bildet braune, schwerlösliche Nadeln.

Chlorzinkdoppelsalz: braunglänzende Nadeln.

Acetylderivat, $C_{18}H_{12}N_3C_2H_3O$, bildet einsäurige gelb gefärbte Salze. Im freien Zustande zeigt es eine violette Farbe.

Nach O. Fischer und E. Hepp lagert sich das Aposafranin beim Erhitzen mit Anilin in das ihm isomere einfachste Indulin (siehe unten) um.

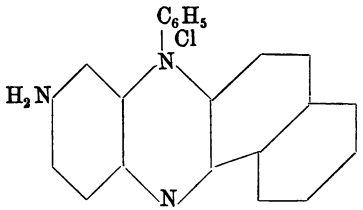
Hierher gehören offenbar die einerseits von Witt (*52*), andrerseits von Nietzki und Otto (*50, 51*) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, sowie von Chinondichlorimid auf Phenyl-βNaphtylamin dargestellten Körper.

Durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-βNaphtylamin entsteht eine violette Base, welche fuchsinrothe Salze bildet.

Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch schmutzig Grün in Roth übergeht. Die Zusammensetzung der Salze entspricht der Formel: $C_{22}H_{15}N_3 . R$.

Nitrat, $C_{22}H_{15}N_3HNO_3$, feine Nadeln oder dickere grünglänzende Krystalle.

Die Constitution der Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel (*50*):



Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-βNaphtylamin entsteht ein blauvioletter Farbstoff, welcher offenbar das Dimethylderivat des vorigen ist (*52*).

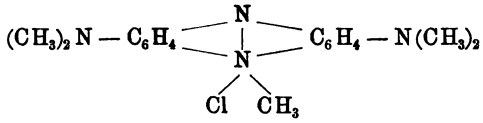
Nitrosodimethylanilin und pTolyl-βNaphtylamin erzeugen einen ebenfalls blauvioletten Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{25}H_{22}N_3Cl$.

Aus den Salzen desselben lässt sich eine rothe Base abscheiden, welche sich in Alkohol mit orangegelber Fluorescenz löst.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz mit rothvioletter Farbe löslich, welche beim Verdünnen durch Grün in Blau in Violett übergeht. Das Nitrat ist sehr schwer löslich (*52*).

Zu den Azoniumverbindungen gehören noch einige Farbstoffe, welche an einem Phenazinstickstoff ein Halogenalkyl der Fettreihe enthalten. Solche Körper entstehen z. B. durch weiteres Methyliren der Eurhodine. Sehr interessant ist die Bildung derartiger Körper durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tetramethyl-Metaphenylendiamin, welche Base eine Methylgruppe in Form von Chlormethyl oder Methylalkohol abspaltet.

Offenbar kommt diesem Körper die Formel:



zu.

Diese Körper besitzen eine den alkylirten Eurhodinen ähnliche Nuance, verändern dieselbe aber durch Alkalien nicht und sind deshalb sehr brauchbare Farbstoffe.

Diese Eigenschaft, sowie der starke Basencharakter spricht für die Azoniumformel und zu Ungunsten einer tautomeren Eurhodinformel.

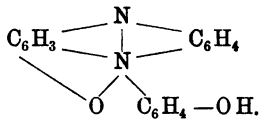
Safranol $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$.

Dieser Körper entsteht durch anhaltendes Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge, und muss als Phenosafranin aufgefasst werden, in welchem die beiden Amidogruppen durch Hydroxyle ersetzt sind.

Der Körper besitzt dieser Annahme gemäss einerseits saure, andrerseits schwach basische Eigenschaften.

Das Safranol bildet messingfarbene Blättchen, welche, in indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich, sich leicht mit tief carminrother Farbe in wässrigem Ammoniak, sowie in Aetzalkalien lösen.

Die Constitution der freien Substanz entspricht jedenfalls der Formel:



Säuren scheiden es daraus ab und verwandeln es, im Ueberschuss angewandt, in die schwerlöslichen Salze.

Es bildet eine rothgefärbte Diacetylverbindung, welche mit Säuren gelbe, schwerlösliche Salze bildet (*49*).

D. Magdalaroth.

Dieser seit langer Zeit bekannte und vor fast 20 Jahren von Hofmann (*27*) untersuchte Farbstoff scheint nach Analysen von Julius (*44*) nicht die früher angenommene Zusammensetzung $C_{30}H_{21}N_3$ zu besitzen, dieselbe scheint vielmehr der den Safraninen analogen Formel $C_{30}H_{20}N_4$ zu entsprechen.

Das Magdalaroth wäre demnach ein Safranin der Naphtalinreihe.

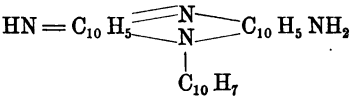
Die Eigenschaften des Farbstoffs, die grosse Beständigkeit, sowie die starke Fluorescenz seiner Salze sprechen sehr für diese Auffassung. Das Magdalaroth bildet sich in kleinen Quantitäten beim Erhitzen von α Amidoazonaphtalin mit salzsaurem α Naphtylamin.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, grünschillernde Nadeln. Es wird durch Ammoniak oder Natronlauge nicht zerlegt (*27*).

Das Sulfat bildet grosse grüne Nadeln (*45*). Pikrat und Platinsalz sind in Weingeist schwer löslich.

Die alkoholische Lösung der Salze zeigt eine prachtvoll gelbe Fluorescenz, welche diejenige aller Safranine übertrifft. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauschwarzer Farbe.

O. Fischer und E. Hepp (*77*) schliessen aus der Aehnlichkeit des Magdalaroths mit den amidirten Naphtindulinen, dass es in die Reihe dieser Farbstoffe gehöre. Danach käme dem Magdalaroth die symmetrische Constitution:



zu.

Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck werden successive zwei Stickstoffe gegen sauerstoffhaltige Gruppen ausgetauscht. Der starke Basencharakter des Farbstoffes macht jedoch, auch bei Annahme einer symmetrischen Constitution, die Azoniumformel wahrscheinlich. Vergleiche Rosinduline (weiter unten).

E. Mauveïn. $C_{27}H_{24}N_4$ (*28*).

Das Mauveïn, der erste technisch dargestellte Anilinfarbstoff (Perkin 1856), steht jedenfalls zu den Safraninfarbstoffen in naher Beziehung. Es besitzt wie diese einen starken Basencharakter und zeigt gegen Schwefelsäure ganz analoge Reaktionen. Endlich bildet sich Safranin bei der Oxydation des Mauveïns in essigsaurer Lösung. (Parasafranin: $C_{20}H_{18}N_4$) (*28*). Der alkoholischen Mauveïnlösung fehlt jedoch die für die Safranine charakteristische Fluorescenz.

Das freie Mauveïn bildet ein schwarzes metallisch glänzendes Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich. Starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Es bildet mit Säuren drei Reihen von Salzen, welche sich denen des Safranins ganz analog verhalten. Die dreisäurigen entstehen nur mit concentrirter Schwefelsäure und sind grün, die zweisäurigen sind blau und wie erstere durch Wasser zersetzlich. Die einsäurigen hingegen sind beständig, krystallinisch und von rothvioletter Farbe.

Chlorhydrat, $C_{27}H_{24}N_4HCl$.

Kleine grünglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Acetat, $C_{27}H_{24}N_4C_2H_4O_2$. Grünglänzende Prismen.

Carbonat. Metallgrüne Prismen. Beim Trocknen oder Kochen zersetzlich.

Die Mauveïnsalze färben auf Wolle nicht mit der ihrer Lösung eigenthümlichen rothvioletten Farbe, sondern mit der blaustichigeren Farbe der freien Base an.

Platinsalz, $(C_{27}H_{24}N_4HCl)_2PtCl_4$, grosse goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol.

$C_{27}H_{24}N_4(HCl)_2PtCl_4$, dunkelblauer Niederschlag.

$C_{27}H_{24}N_4AuCl_3$, krystallinisches Pulver.

Aethylderivat, $C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$.

Durch Einwirkung von Jodäthyl und Alkohol.

Chlorhydrat, $C_{29}H_{28}N_4HCl$.

Rothbraunes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkohol.

$(C_{29}H_{28}N_4HCl)_2PtCl_4$, goldgrüner Niederschlag.

Jodid, $C_{29}H_{28}N_4HJ.J_2$, goldgrüne Krystalle.

MIM HATH MIN LIBRARY
CHEM. DEPT. U. C.

Pseudomauveïn, $C_{24}H_{20}N_4$.

Entsteht durch Oxydation von reinem Anilin. Dem vorigen sehr ähnlich.

$C_{24}H_{20}N_4HCl$. Grüne Krystalle.

$(C_{24}H_{20}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Die Mauveïnfarbstoffe entstehen mit geringer Ausbeute bei der Oxydation primärer Monamine in neutraler Lösung durch Kaliumbichromat, Kupferchlorid, Bleisuperoxyd und andere Oxydationsmittel. Es ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, welche Monamine zur Bildung des Mauveïns fähig sind. Wahrscheinlich entsteht das Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, aus 3 Mol. Toluidin (Para und Ortho?) und 1 Mol. Anilin nach der Gleichung: $3\,C_7H_9N + C_6H_7N = C_{27}H_{24}N_4 + 10\,H$.

Ob die violette Reaktion, welche Anilinlösung mit Chlorkalk giebt, auf der Bildung von Mauveïn beruht, wie dieses oft behauptet wird, scheint zweifelhaft.

Das Mauveïn wird gegenwärtig nur noch in kleinen Mengen fabricirt und zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben der Seide verwandt. Als ältester Anilinfarbstoff ist es von historischem Interesse. Es wurde von Perkin zuerst durch Oxydation von Allyltoluidin (unreinem?) mit chromsaurem Kali erhalten.

Mit dem Pseudomauveïn identisch ist vielleicht ein Farbstoff, welcher von Fischer und Hepp durch Einwirkung des p Nitrosodiphenylamins auf Anilin erhalten wurde.

Ein andrer, ohne Zweifel mit diesem sowie mit dem Perkin'schen Violett homologer Farbstoff wird von den Höchster Farbwerken durch gemeinschaftliche Oxydation von p Amidodiphenylamin und o Toluidin dargestellt und unter dem Namen „Rosolan“ in den Handel gebracht.

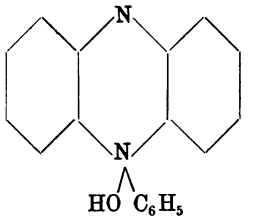
O. Fischer und E. Hepp zählen neuerdings das von ihnen dargestellte Mauveïn zu den Indulinen und betrachten das Indazin (siehe unter Indulin) als das Dimethylderivat desselben (*78*).

Hier ist zu bemerken, dass ein Beweis der Zusammengehörigkeit der von ihnen dargestellten Körper mit dem Perkin'schen Violett nicht erbracht wurde.

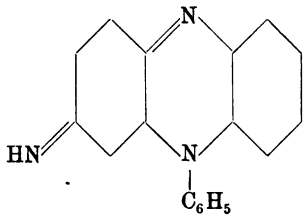
6. Induline.

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Farbstoffen. Ihre Bildung wurde schon in den Jahren 1865—66 einerseits von Caro und Dale (*79*), andrerseits von Griess (*80*) und Martius beobachtet. Wissenschaftliche Untersuchungen derselben sind von Hofmann und Geyger (*81*), v. Dechend und Wichelhaus (*82*), Witt und Anderen (*83*, *84*) ausgeführt worden. Trotzdem war ihre Constitution bis vor Kurzem so gut wie unbekannt. Erst durch die Arbeiten von O. Fischer und Hepp ist dieselbe aufgeklärt, und die Induline dadurch den Chinonimidfarbstoffen bezw. Azinen und Safraninen eingereiht worden.

Nach den Untersuchungen der genannten Forscher stehen die Induline in naher Beziehung zu den Safraninen. Während sich diese aber von dem Phenyl-Phenazoniumhydrat:



ableiten, müssen die Induline als Derivate eines phenylirten Parachinondiimids angesehen werden. Demnach sind alle Induline Derivate des einfachsten Indulins von folgender Constitution:



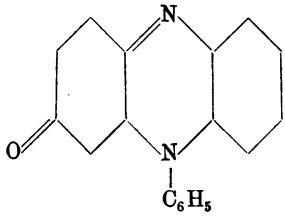
oder seiner Analogen.

Die Induline stellen sich dadurch den Oxazimen und Thiazimen an die Seite. Sie enthalten statt des dort vorhandenen Sauerstoff- oder Schwefelatoms den zweiwerthigen Anilinrest $= NC_6H_5$.

Von den Safraninen unterscheiden sie sich durch das Fehlen von Sauerstoff in den freien Basen, ferner durch ihre geringere Basicität[1]).

Ersetzt man die in den Indulinen vorhandene Imidgruppe durch Sauerstoff, so entstehen den Oxazonen analoge Substanzen, welche von Fischer und Hepp „Indone" genannt werden.

Dem einfachsten Indon kommt die Formel:



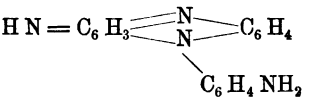
zu. Der Uebergang der Induline in Indone erfolgt meistens durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck. Die Imidgruppe wird alsdann in Form von Chlorammonium ausgeschieden.

Der obigen Formel gemäss stehen Induline und Indone auch in naher Beziehung zum Phenazin und seinen Analogen, und in der That gelingt es, diese Körper durch Abbau in die einfachsten Azine überzuführen.

Ausserdem entstehen zahlreiche Derivate des Parachinons als

---

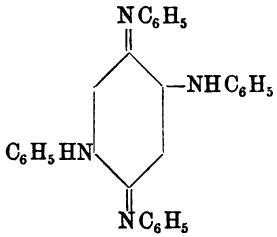
[1]) Es wird jetzt vielfach der Versuch gemacht, beide Körperklassen zu indentificiren. Allerdings zeigen einzelne Repräsentanten beider Klassen in ihrem Charakter soviel Verwandtschaft, dass dieses sehr verlockend ist. Ich möchte hier nochmals auf eine Thatsache hinweisen, welche fast mehr als alle andern zu Gunsten der Azoniumformel der Safranine spricht: Es ist die stark basische Eigenschaft des Diacetylsafranins. Phenosafraninchlorid wird selbst bei Gegenwart von Natriumacetat in ein Diacetylchlorid verwandelt. Würde dem Safranin die tautomere Formel:



zukommen, so könnte ein Diacetylsafranin keine, oder doch nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigen. Ebenso ist das Diacetylsafranol (siehe Seite 213) eine Base, welche ziemlich beständige Salze bildet. Es ist wohl nicht ausgeschlossen, dass viele Repräsentanten der einen Klasse in die andere übergehen, jedenfalls müssen vorläufig beide getrennt werden.

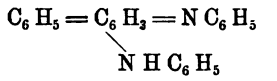
Der Verfasser.

Zwischen- und Nebenprodukte bei der Indulindarstellung. Ein solches Zwischenprodukt, das Azophenin, beobachtete Witt schon vor längerer Zeit in der Indulinschmelze. Das Azophenin ist inzwischen von Fischer und Hepp als das Dianilidochinondianil



erkannt worden.

Ausserdem sind das Chinondianil: $C_6H_5N=C_6H_4=NC_6H_5$, das Anilidonaphtochinondianil:

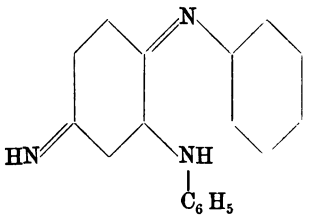


und noch andre analoge Körper unter den Produkten der Indulinschmelze beobachtet worden.

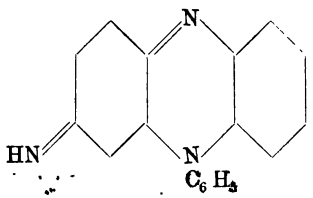
Die Bildungsweisen der Induline sind ausserordentlich zahlreich. Sie entstehen überall wo parasubstituirte Benzolderivate mit Monaminen bei Gegenwart von kleinen Mengen von Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt werden, und gleichzeitig die Bedingungen zur Wasserstoffabspaltung gegeben sind.

Das klassische Beispiel der Indulinbildung ist die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Amidoazobenzol (*79*). Hier entsteht nach einander die Reihe der Benzolinduline, welche alle als Anilido- bezw. Phenylderivate des einfachsten Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ angesehen werden können.

Vermuthlich entsteht aus dem Amidoazobenzol zunächst das Chinonanilimid: $HN=C_6H_4=N-C_6H_5$, welches dann in sein Anilidoderivat und schliesslich in das einfachste Indulin übergeht.



Anilidochinonanilimid



Einfachstes Indulin.

Tritt durch Aenderung der Bedingungen ein zweiter Anilidorest in die Chinongruppe ein, so bildet sich das Anilidoindulin $C_{24}H_{18}N_4$. Unter Einhaltung noch anderer Bedingungen entsteht Azophenin (Dianilidochinondianil) und aus diesem die Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{29}N_5$.

Ganz ähnliche Bedingungen liegen vor, wenn statt des Amidoazobenzols das Phenylamidoazobenzol benutzt wird.

Auch Chinone, Paranitrosoderivate, Azobenzol und Azoxybenzol geben Induline, wenn sie bei Gegenwart von etwas Salzsäure mit Anilin erhitzt werden, weil hier auch die Bedingungen zur Bildung von Chinonaniliden gegeben sind.

Sehr wahrscheinlich gehören die unter dem Namen „Nigrosin" zur Verwendung gekommenen Einwirkungsprodukte von Nitrobenzol oder Nitrophenolen auf Anilin ebenfalls hierher.

Auch die im Fuchsinprocess, sowohl nach dem Arsensäure- als nach dem Nitrobenzolverfahren entstehenden blauvioletten Farbstoffe dürften Induline erhalten.

Die Induline lassen sich in drei verschiedene Klassen eintheilen:

A. Reine Benzolinduline.

Dieselben zeigen durchweg in Form ihrer Salze eine violette bis blaue Nuance. Die Lösungen der Basen sind gelbbraun, roth oder violett. Hierher gehören alle Körper, welche unter dem Namen der Induline in der Färbereitechnik Verwendung finden.

Von diesen Indulinen sind nur wenige in Form ihrer Salze leicht in Wasser löslich. Die unlöslichen Körper, welche als Spritinduline bezeichnet werden, finden unter Einhaltung eines eigenthümlichen Verfahrens, welches als „Acetindruck" bezeichnet wird, in der Kattundruckerei Verwendung. Solche Induline werden in Pastenform mit Tannin und Acetinen (den Acetaten des Glycerins) aufgedruckt. Beim Dämpfen wirkt das Acetin lösend auf den Farbstoff, vermittelt die Bildung des Tanninlacks, wird aber schliesslich in Glycerin und Essigsäure gespalten. Durch Verflüchtigung der Letzteren schlägt sich der Lack unlöslich auf die Faser nieder.

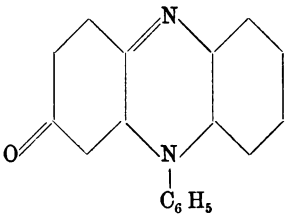
Ausserdem führt man diese Induline in Sulfosäuren über, welche in der Wollfärberei Verwendung finden.

Man benutzt zu diesen Zwecken meistens keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemenge verschiedener Induline, wie sie in der Amidoazobenzolschmelze entstehen. Ausserdem werden neuerdings wasserlösliche Induline direkt als basische Farbstoffe auf Tanninbeize

in Färberei und Kattundruck verwandt. Solche Körper sind: Das Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ (Indamin), das Indazin und das Paraphenylenblau.

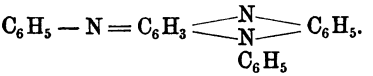
Einfachstes Indulin $C_{18}H_{13}N_3$. (Constitutionsformel siehe oben.) Lässt sich einer vorsichtig geleiteten Amidoazobenzolschmelze durch verdünnte Essigäure entziehen. Der Körper entsteht ferner durch molekulare Umlagerung des Aposafranins (Seite 211) beim Erhitzen desselben mit Anilin (*102.*) Die Salze lösen sich im Wasser mit rothvioletter Farbe. Base mit braungelber Farbe, in Benzol löslich. Schmelzpunkt 215 (*87*). In concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich[1]).

Durch Erhitzen mit Salzsäure geht es in das einfachste Indon:



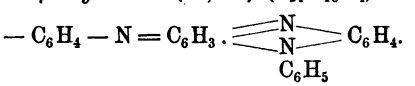
über.

Phenylindulin (*88*).



Entsteht durch Entamidiren des nachfolgend beschriebenen Amidophenylindulins, ausserdem durch trockenes Erhitzen von salzsaurem Azophenin unter Anilinabspaltung. Lösung der Salze violett, der Base braungelb. In concentrirter Schwefelsäure blau. Die Base schmilzt bei 230°.

Amidophenylindulin (*86*, *88*) ($C_{24}H_{18}N_4$).

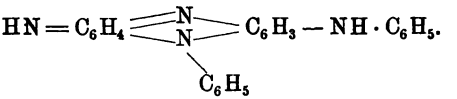


Entsteht bei raschem und kurzem Erhitzen einer Amidoazobenzolschmelze (*88*). Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, mit blau-

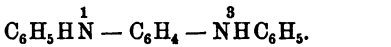
[1]) In welcher Beziehung dieser Körper zu dem von Hofmann und Geyger (*81*) beschriebenen Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ steht und ob letzteres Produkt überhaupt ein einheitliches Indulin repräsentirt, ist aus den vorliegenden Literaturangaben nicht ersichtlich.

violetter Farbe löslich, wird aber aus der Lösung durch Salzsäure leicht gefällt. Die Base ist in Benzol mit rother Farbe löslich. Der Körper findet unter dem Namen Indamin in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung. Die Base schmilzt bei 150°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

Anilidoindulin.



Dem Vorigen isomer, entsteht durch Einwirkung von Nitrosoanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin:



Schmelzpunkt der Base 246°. In concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich.

Indazin (*86*, *87*).

Entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin (*89*).

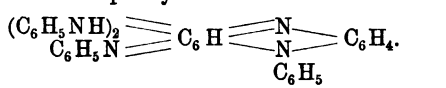
Schön blauer Farbstoff. Die Base ist roth, in Wasser löslich und schmilzt bei 218°. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Indulin 3B. $C_{30}H_{23}N_5$ (*84*).

Das Chlorhydrat bildet braunglänzende, in Alkohol schwerlösliche Blättchen.

Indulin 6B. $C_{36}H_{27}N_5$.

Das Chlorhydrat bildet grünglänzende, in Alkohol fast unlösliche Krystalle. Die Sulfosäure färbt Wolle rein blau. Diese beiden Körper sind höhere Anilido- bezw. Phenylderivate des Indulins und entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Azophenin, sowie bei längerem Erhitzen einer Amidoazobenzolschmelze. Indulin 6B ist vermuthlich ein Diamidophenylindulin



Indulin 3B dagegen ein Dianilidoanilin (F. u. H.).

Paraphenylenblau (*90*).

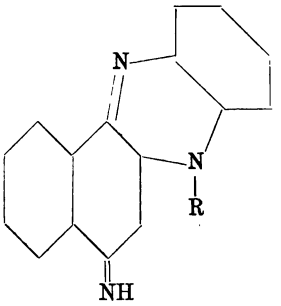
Unter dieser Bezeichnung kommen Produkte in den Handel, welche in der Weise erhalten werden, dass man das Anilin in der Amidoazo- oder Azobenzolschmelze durch Paraphenylendiamin ersetzt. Aehnliche Produkte entstehen durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf einfachere Induline (z. B. $C_{24}H_{18}N_4$).

Augenscheinlich reagirt hier das Phenylendiamin wie das Anilin bei der Bildung der höheren Induline. Die entstehenden Körper enthalten aber in jedem Phenylrest eine Amidogruppe und können deshalb als Amidoderivate des Indulins 3B oder 6B angesehen werden.

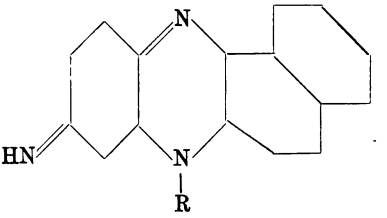
Diese Amidogruppen bewirken leichtere Löslichkeit und stärkeren Basencharakter des Produktes, Eigenschaften, welche dasselbe zu einem geschätzten Baumwollfarbstoff machen.

B. Rosinduline und Isorosinduline.

Unter diesen Bezeichnungen sind eine Reihe von Farbstoffen beschrieben, welche in denselben Beziehungen zu den Naphtophenazinen stehen, wie die Benzolinduline zum Phenazin. Die meisten leiten sich in dieser Weise vom $\alpha\beta$Naphtophenazin ab. Auch hier ist, nach Fischer und Hepp, wie bei den Benzolindulinen, den Oxazimen etc. eine Parachinongruppe vorhanden, welche sich bei den wahren Rosindulinen im Naphtalinrest, bei den Isorosindulinen im Benzolrest befindet. Nachstehendes Schema verdeutlicht diesen Unterschied:



Rosindulin



Isorosindulin.

Während die Isorosinduline in ihrem ganzen Verhalten den Benzolindulinen analog sind, erinnern die Rosinduline in vieler Hin-

LIBRARY

sich an die Safranine. Sie besitzen, obwohl schon die einfachsten Benzolinduline violett sind, eine lebhaft rothe Färbung und sind ausserdem starke Basen, deren Färbung, abweichend von den Indulinen, mit derjenigen der Salze übereinstimmt. Auch zeigen sie mit concentrirter Schwefelsäure wie die Safranine einen Farbstoffumschlag von Roth durch Blau zu Grün.

Die Basen sind jedoch sauerstofffrei, während eine wahre Azoniumbase ein Hydroxyl enthalten sollte.

Allerdings ist dieses Kriterium nicht ganz einwurfsfrei, denn es könnte in den Azoniumbasen eine Anhydrisation zwischen der Ammoniumhydroxyd- und der Amidogruppe stattfinden[1]). Ersetzt man in den Rosindulinen die Imidgruppe durch Sauerstoff, so entstehen die Rosindone. Die Unlöslichkeit derselben in Alkalien lässt darauf schliessen, dass hier keine Hydroxylgruppe, sondern ein Chinonsauerstoff vorhanden ist. Aber auch hier könnte eine solche Anhydrisation zwischen Hydroxyl und Ammoniumgruppe stattfinden.

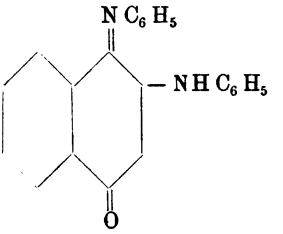
Aus den sehr umfangreichen Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp können wir aus Mangel an Raum hier nur die für die Theorie und Praxis wichtigsten Repräsentanten dieser hochinteressanten Körperklasse auswählen.

Rosinduline und ihre Derivate entstehen in ähnlicher Weise wie die Induline überall da, wo Körper, welche dem αNaphtochinontypus entsprechen, bei Gegenwart von Salzsäure mit Anilin erhitzt werden. Sie entstehen daher auch, wenn analog der zur Bereitung der Benzolinduline gebräuchlichen Amidoazobenzolschmelze, Benzolazo-αNaphtylamin mit salzsaurem Anilin und überschüssigem Anilin erhitzt wird. Man erhält sie ferner durch Erhitzen der Nitrosoderivate des αNaphtols, sowie des Naphtochinondiimids und des Nitrosophenyl-αNaphtylamins mit salzsaurem Anilin.

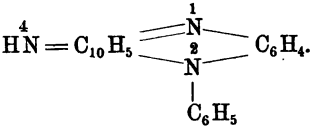
Ein Körper, welcher bei allen diesen Reaktionen als Zwischenprodukt aufzutreten scheint, ist Anilidonaphtochinonanil:

---

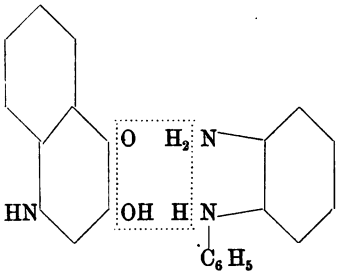
[1]) Derartige Anhydrisationen sind nicht unwahrscheinlich und würden die Annahme der Azoniumgruppe mit der Thatsache der sauerstofffreien Rosindulinbasen in Einklang bringen. Die Rosinduline stehen in ihren Eigenschaften den Safraninen jedenfalls viel näher als den Indulinen der Benzolreihe. Namentlich ist es die Eigenschaft, welche ihre technische Wichtigkeit bedingt, die Unveränderlichkeit ihrer Nüance bei der Behandlung mit Alkali, welche sie den Safraninen an die Seite stellt.



Rosindulin.



Entsteht beim Erhitzen von Benzolazo-α Naphtylamin mit Anilin und Alkohol unter Druck auf 170° (*71*), ferner durch Umsetzung von Oxynaphtochinonimid mit o Amidodiphenylamin nach dem Schema (*92*):

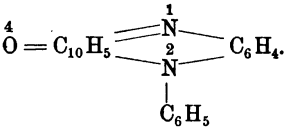


Base $C_{22}H_{15}N_3$. Rothbraune, glänzende Blättchen. Schmelzp. 199°.
Chlorhydrat $C_{22}H_{16}N_3Cl + 3^1/_2H_2O$.

Schön rother Farbstoff. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

Unter dem Namen Rosindulin findet die Disulfosäure Verwendung in der Färberei. Aethylrosindulin entsteht durch Verschmelzen von Benzolazo-α Aethylnaphtylamin in analoger Weise.

Rosindon.



Entsteht als Nebenprodukt bei der Rosindulindarstellung, durch Erhitzen von Rosindulin mit concentrirter Salzsäure (*91*), ferner in analoger Weise wie bei der Synthese des Rosindulins durch Einwirkung von o Amidodiphenylamin auf Oxynaphtochinon (*92*).

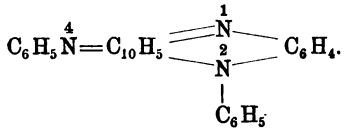
Mennigrothes Krystallpulver oder rothe Tafeln Schmelzpunkt 259°.

Löst sich in concentrirten Säuren, aber nicht in Alkalien.

Eine Sulfosäure des Rosindons ist ein schön ponceaurother Säurefarbstoff, welcher technische Verwendung findet (*93*).

Das Rosindon geht durch Zinkstaubdestillation in $\alpha\beta$ Naphtophenazin über.

Phenylrosindulin (früher Rosindulin genannt).



Dieser Körper wurde zuerst durch Erhitzen von Nitroso-Phenyl-α Naphtylamin oder Nitrosoäthyl-α Naphtylamin mit freiem und salzsaurem Anilin erhalten, und damals mit dem Namen Rosindulin bezeichnet.

Er entsteht ferner beim Verschmelzen von Benzolazo- α Naphtylamin mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure. (Bei Gegenwart von Alkohol entsteht meistens Rosindulin.)

Das freie Phenylrosindulin schmilzt bei 235°.

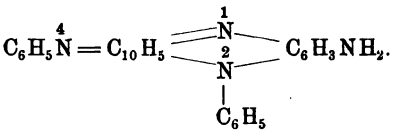
Die Salze sind in Wasser schwer löslich, ihre Lösung zeigt eine schön rothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grüner Farbe.

Eine Disulfosäure des Phenylrosindulins findet seit einiger Zeit unter dem Namen „Azocarmin“ als Farbstoff Verwendung (*94*). Das Azocarmin ist ähnlich der Rosindulinsulfosäure ein Säurefarbstoff, welcher sich durch grosses Egalisationsvermögen auszeichnet. Seine Nuance ist der des Säurefuchsins ähnlich, vor diesem aber zeichnet es sich vortheilhaft durch seine Beständigkeit gegen Alkalien, sowie durch grössere Lichtechtheit aus.

Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Phenylrosindulin unter Abspaltung von Anilin in Rosindon über.

Auch zahlreiche Homologe des Phenylrosindulins, sowie Naphtylrosindulin sind dargestellt worden.

Amidophenylrosindulin.



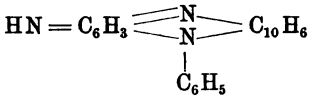
Erhitzt man Nitroso-βNaphtylamin mit Anilin und salzsaurem p-Phenylendiamin oder ersetzt man in irgend einer andern Phenylrosindulinschmelze das salzsaure Anilin durch dieses Salz, so bildet sich ein Amidoderivat des Phenylrosindulins von obiger Constitution (*91*).

Das Amidophenylrosindulin bildet leicht lösliche Salze von violetter Nuance. Die Base ist fuchsinroth und schmilzt bei 147°. Erhitzt man mit Salzsäure unter Druck, so entsteht zunächst unter Anilinabspaltung ein Oxyisorosindulin, später unter Ammoniakabspaltung ein Oxyrosindon.

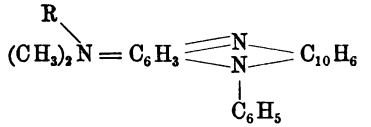
Das Amidophenylrosindulin löst sich in concentrirten Säuren mit grüner Farbe.

Isorosinduline.

Das einfachste Isorosindulin (*87*)



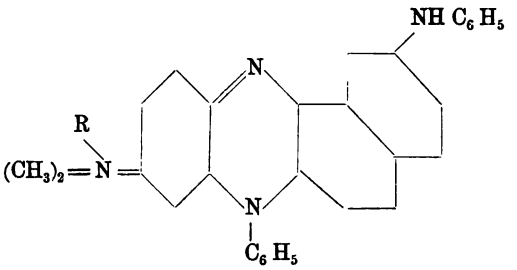
ist nicht bekannt. Eine Dimethylammoniumverbindung desselben



entsteht jedoch durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf ein Gemisch von Anilin und αNaphtylamin.

Anilidoisorosinduline entstehen durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf Diphenylnaphtylendiamin von der Stellung 2 : 7. Hierher gehört das sogenannte Basler Blau, ein Körper, welcher zuerst von Annaheim durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf obiges Diphenylnaphtylendiamin dargestellt wurde (*103*).

Nach Fischer und Hepp kommt diesem Körper die Constitution:

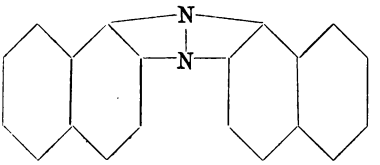


zu.

Das Basler Blau findet als Tanninfarbstoff in Färberei und Druckerei Verwendung.

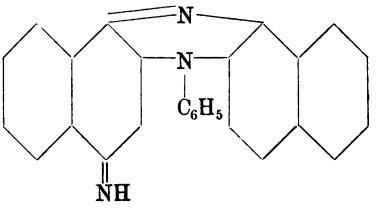
Naphtinduline (*86*, *87*).

Diese Körper leiten sich in der bei den früher behandelten Verbindungen besprochenen Weise von dem symmetrischen $\alpha\beta$Naphtazin:



ab. Sie entstehen, wenn man einer Rosindulinschmelze αNaphtylamin zusetzt, so wird z. B. das einfachste Naphtindulin durch Erhitzen eines Gemenges von Benzol-αNaphtylamin mit Anilin und salzsaurem αNaphtylamin erhalten. Ebenso können solche Körper durch Erhitzen des Nitrosonaphtylamins mit Anilin und Naphtylamin gewonnen werden. Die einfachsten Repräsentanten der Gruppe sind roth, die complicirteren violett oder blau gefärbt. Auch hier tritt die Aehnlichkeit mit den Safraninen namentlich aber mit dem Magdalaroth in deutlicher Weise hervor.

Naphtindulin.

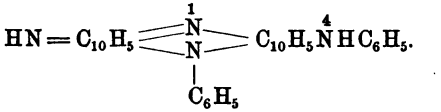


Salze fuchsinroth, in concentrirter Schwefelsäure blau. Schmelzpunkt der Base 250°.

Die alkoholische Lösung der Salze fluorescirt feuerroth.

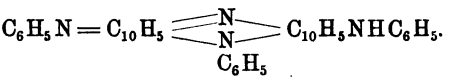
Das entsprechende Indon schmilzt bei 295° und giebt bei der Zinkstaubdestillation $\alpha\beta$Naphtindon.

Naphtylviolett (Anilidonaphtindulin).



Entsteht neben dem nachstehend beschriebenen Naphtylblau durch Erhitzen von Nitroso-βNaphtylamin mit salzsaurem αNaphtylamin und Anilin. Die Salze lösen sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe und starker Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie grün.

Naphtylblau.

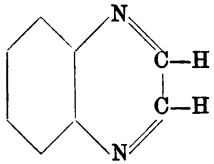


Das Phenylderivat des Vorigen. Bildet sich auch durch Einwirkung von Phenol auf Benzolazophenyl-αNaphtylamin. Das Phenol scheint dabei nicht in Reaktion zu treten, sondern der Farbstoff durch Condensation zweier Moleküle Benzolazophenylnaphtylamin zu entstehen. Naphtylviolett und Naphtylblau lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche werthvolle Farbstoffe sind. Die damit gefärbte Seidenfaser zeigt starke Fluorescenz (*95*). Naphtylviolett und Naphtylblau gehen durch Erhitzen mit Säuren in Anilidonaphtindon über, bei stärkerem Erhitzen entsteht Oxynaphtindon.

7. Chinoxalinfarbstoffe.

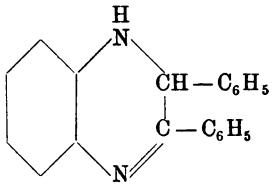
Im Anschluss an die Azinfarbstoffe können einige in neuerer Zeit entdeckte Chinoxalinfarbstoffe behandelt werden. Der Name „Chinoxaline“ wurde von Hinsberg im Allgemeinen für die von ihm entdeckten Einwirkungsprodukte der Diketone auf Orthodiamine gewählt. Später wurde für die Körper rein aromatischer Natur, deren einfachster Repräsentant das Phenazin ist, der Name Azine gewählt, während man jetzt noch als Chinoxaline die gemischten Verbindungen

bezeichnet, deren einfachste das Einwirkungsprodukt von oPhenylendiamin auf Glyoxal:



Chinoxalin

ist. Ersetzt man das Glyoxal durch Benzil, so entsteht das Diphenylderivat dieses Körpers. Merkwürdigerweise zeigen die Hydroverbindungen dieser Substanz, welche entstehen, wenn man statt des Benzils das Benzoin anwendet, Farbstoffcharakter. Dem aus Benzoin und oPhenylendiamin entstehenden Körper sollte die Constitution:



zukommen (*96*).

Dieser Körper ist lebhaft gelb gefärbt, und besitzt starke Fluorescenz.

Ersetzt man das oPhenylendiamin durch das oAmidodiphenylamin oder Phenylnaphtylendiamin, so entstehen Substitutionsprodukte dieser Substanzen, welche durch Eisenchlorid zu Azoniumbasen oxydirt werden [1]). Die einfachste dieser Azoniumverbindungen entsteht durch Einwirkung von Benzil auf oAmidodiphenylamin und ist gelb gefärbt und stark fluorescirend (*97*).

8. Fluorindine.

Diese von Caro (*85*) und Witt fast gleichzeitig entdeckte Klasse von Farbstoffen ist neuerdings von O. Fischer und E. Hepp eingehender untersucht worden (*98*).

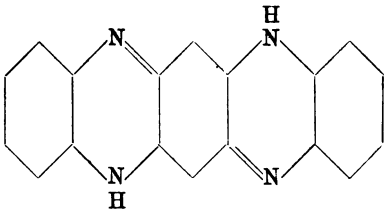
Witt erhielt das Fluorindin durch Erhitzen von Azophenin, eine Sulfosäure desselben durch Behandeln des Azophenins mit siedender

[1]) Es ist hier zu bemerken, dass auch das Phenosafranin bei der Reduktion mit Zinkstaub und Säuren in einem bestimmten aber schwierig festzuhaltenden Stadium eine gelbe, stark fluorescirende Lösung giebt.

Schwefelsäure. Von Caro wurde es durch Erhitzen des aus o Phenylendiamin entstehenden rothen Oxydationsproduktes (Diamidophenazin Seite 198) mit salzsaurem o Phenylendiamin dargestellt. Fluorindine entstehen ferner durch Erhitzen der Salze von Orthodiaminen, unter andern auch aus dem symmetrischen Tetraamidobenzol[1]). Sie treten ferner als Zwischenprodukte in der Indulinschmelze auf.

Die Fluorindine sind ausserordentlich schwerlösliche, theilweise unzersetzt sublimirbare Körper. Ihre Lösung ist violettroth, die der Salze grünblau, in allen Fällen zeigt sie eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz.

Das einfachste Fluorindin entsteht aus o Phenylendiamin und Diamidophenazin und wird von Fischer und Hepp als Homofluorindin bezeichnet und besitzt nach Untersuchung dieser Forscher die Constitution:



Das aus Azophenin entstehende Fluorindin leitet sich von diesem Körper in der Weise ab, dass dort die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt sind[2]). Gegen die obigen Constitutionsformeln liessen sich manche Einwendungen machen. Das Homofluorindin wäre danach die Hydroverbindung eines Triphendiazins

$$C_6H_4N_2C_6H_2N_2C_6H_4$$

und müsste durch Oxydation in ein solches überzuführen sein.

Analoge des letzteren Körpers sind bekannt[3]), in ihren Eigenschaften stehen dieselben dem Phenazin aber viel näher als den Fluorindinen. Das Fluorindin wäre nach obiger Formel ein Analogon des Triphendioxazins (Seite 190); die ganz verschiedene Färbung beider Körper trägt aber dieser Analogie nicht Rechnung.

---

[1]) R. Nietzki: Unpublicirte Beobachtung.

[2]) Rationeller wäre vielleicht, das Homofluorindin als „Fluorindin" und den letzterwähnten Körper als Diphenylfluorindin zu bezeichnen.

[3]) Hierher dürften die Einwirkungsprodukte der o Diketone auf das symmetrische Tetraamidobenzol gehören.

VII. Anilinschwarz.

Die meisten in saurer Lösung zur Wirkung kommenden Oxydationsmittel erzeugen aus Anilinsalzen einen eigenthümlichen Farbstoff, welcher sich durch seine dunkle Färbung, sowie durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Die Bildung dieser Substanz ist beobachtet worden bei der Einwirkung von Mangansuperoxyd (*1*), Bleisuperoxyd, Chromsäure (*2*), Eisenoxydsalzen (*3*), Ferricyanwasserstoffsäure (*3*), Uebermangansäure (*5*), von Chlorsäure allein (*6*) oder von chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze (*7*), unter denen namentlich Kupfer- und Vanadverbindungen eine bedeutende Rolle spielen. In allen Fällen wirken diese Agentien wasserstoffentziehend auf das Anilin.

Die Bildung des Anilinschwarz aus Chloraten und den oben erwähnten Metallsalzen ist namentlich dadurch von Interesse, dass hier meist nur geringe Mengen von letzteren Verbindungen nöthig sind, um relaliv grosse Mengen von Anilin zu oxydiren. Das wirksamste von allen Metallen ist in dieser Hinsicht das Vanad. Nach Witz (*8*) genügt 1 Th. Vanadin, um mit Hilfe der nöthigen Chloratmenge 270 000 Th. Anilinsalz in Anilinschwarz überzuführen. Nächst dem Vanad sind Cer (*32*) und Kupfer die wirksamsten Metalle, bedeutend schwächer wirkt das Eisen.

Aus dieser Thatsache geht hervor, dass den Metallen hier nur eine übertragende Wirkung zukommt. Fasst man den Umstand ins Auge, dass nur solche Metalle einen Einfluss auf die Anilinschwarzbildung zeigen, welche mehrere Oxydations- oder Chlorirungsstufen zu bilden im Stande sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die höheren Metalloxyde selbst die Oxydation des Anilins bewirken, und diese Oxyde durch das vorhandene Chlorat stets regenerirt werden.

Bei Anwendung von Kupferchlorid lässt sich, wenn man mit einer ungenügenden Menge Kaliumchlorat arbeitet, in der That die Bildung von Kupferchlorür in dem Gemisch nachweisen.

Für die Bildung von Anilinschwarz ist es, so lange man mit Lösungen arbeitet, nöthig, dass Letztere sauer sind. Die Schwarzbildung geht jedoch auch z. B. mit Kaliumchlorat und Kupfer, selbst bei Gegenwart eines Anilinüberschusses von Statten, sobald man die Flüssigkeit eintrocknen lässt, wie dieses beim Schwarzdruck auf der Zeugfaser geschieht.

Bei der Einwirkung von Chlorsäure auf Anilin findet die Schwarzbildung ebenfalls nur beim Eintrocknen statt. Chlorsaures Anilin ist in Lösung ziemlich beständig, das krystallisirte Salz verwandelt sich jedoch beim Trocknen in Anilinschwarz, welches meist noch die Krystallform des Anilinchlorats zeigt (*33*).

Schliesslich entsteht das Anilinschwarz bei der Elektrolyse von Anilinsalzen am positiven Pol (*10*, *16*).

Die bei allen diesen Reaktionen entstehenden Produkte zeigen im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften. Als Hauptprodukt bildet sich stets ein Körper von schwachem, aber deutlich ausgesprochenem Basencharakter, welchem im freien Zustande eine dunkelviolette, fast schwarze Farbe zukommt, während seine Salze dunkelgrün gefärbt sind.

Letztere sind leicht zersetzlich und werden durch Waschen mit Wasser schon theilweise zerlegt, doch gelingt es nur schwierig, die Säuren daraus vollständig zu entfernen.

Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, sie löst sich in Anilin, wenn auch schwierig, mit violetter (*11*) Farbe, welche bei längerem Stehen in eine braune übergeht, leichter mit blaugrüner Farbe in Phenol (*12*). Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper mit violetter Farbe auf, Wasser fällt ihn daraus in Form des dunkelgrünen Sulfats. Rauchende Schwefelsäure wandelt ihn, je nach Stärke und Wirkungsdauer, in verschiedene Sulfosäuren um, welche im freien Zustande grün gefärbt sind, während den leicht löslichen Alkalisalzen eine schwarzviolette Färbung zukommt (*11*).

Die Salze des Anilinschwarz sind unbeständig und lassen sich nicht leicht mit constantem Säuregehalt darstellen. Das Chlorhydrat verliert beim Trocknen allmählich Salzsäure. Bei der Behandlung mit Platinchlorid fixirt es wechselnde Mengen davon.

Essigsäureanhydrid verwandelt das Anilinschwarz in ein in con-

centrirter Schwefelsäure unlösliches, nur schwach gefärbtes Acetylderivat (*34*).

Jodmethyl und Jodäthyl scheinen substituirend einzuwirken, doch sind die entstandenen Produkte in ihrem Verhalten wenig von dem ursprünglichen Körper verschieden (*34*). Durch Behandlung mit Kaliumbichromat entsteht aus dem Anilinschwarz eine chromsäurehaltige violettschwarze Verbindung, welche durch Säuren nicht grün gefärbt wird und das Chromat der Schwarzbase zu sein scheint. (Chromschwarz) (*34*).

Energische Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in stark saurer Lösung, führen das Anilinschwarz fast vollständig in Chinon über (*34*). Reduktionsmittel erzeugen zunächst eine unlösliche Leukoverbindung, welche sich bei Gegenwart von Säuren langsam, bei Gegenwart von Alkalien sehr schnell an der Luft zu Anilinschwarz oxydirt (*34*).

Energische Reduktionsmittel, z. B. Salzsäure und Zinn, Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken bei längerem Kochen eine vollständige Spaltung des Körpers. Als Spaltungsprodukte treten dabei pPhenylendiamin, pDiamidodiphenylamin (*34*) nebst kleinen Mengen von Diphenylamin auf. Bei der trockenen Destillation liefert das Anilinschwarz Anilin, pPhenylendiamin, Diamidodiphenylamin und Diphenylparaphenylendiamin (*33*).

Bei längerer Einwirkung von Anilin auf die Anilinschwarzsalze entstehen indulinartige Produkte, von denen ein blauer Farbstoff, $C_{36}H_{29}N_5$ oder $C_{36}H_{31}N_5$, isolirt wurde (*18*).

Dieser Körper löst sich, ähnlich wie manche Induline, im Zustande der freien Base mit rother Farbe in Alkohol und Aether, während den Salzen eine blaue Farbe zukommt.

Die zahlreichen vom Anilinschwarz ausgeführten Analysen ergaben die Thatsache, dass dasselbe aus dem Anilin durch einfache Wasserstoffabspaltung entsteht. Sie führen sämmtlich annähernd zu dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N. Selbstverständlich entspricht das Molekül einem Multiplum dieser Formel, doch liess bis jetzt die Unbeständigkeit der Salze eine genaue Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Es sind von verschiedenen Chemikern die nachstehenden Formeln aufgestellt worden:

1. $C_{12}H_{10}N_2$
2. $C_{18}H_{15}N_3$
3. $C_{24}H_{20}N_4$
4. $C_{30}H_{25}N_5$.

Formel 1. wurde von Kayser (*12*), Formel 3. von Goppelsröder (*15*) und die Formeln 2. und 4. von Nietzki aufgestellt.

Die Formel 4. stützte sich hauptsächlich auf die Bildung des oben erwähnten blauen Farbstoffes, welcher als phenylirtes Anilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 - C_6H_5$ aufgefasst wurde; seitdem jedoch Witt (*27*) gezeigt hat, dass aus dem einfachsten Indulin durch Behandlung mit Anilin Farbstoffe entstehen, welche 5 Stickstoffatome im Molekül enthalten, ist dieses Argument für die Formel $C_{30}H_{25}N_5$ hinfällig geworden.

Sucht man die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche für die Ueberführung des Anilinschwarz in seine Leukoverbindung nöthig ist, so findet man, dass für die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ annähernd 2 Wasserstoffatome addirt werden. Letztere Formel scheint also dem Molekulargewicht des Körpers am besten zu entsprechen (*9*). Der durchgehend etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt, welcher bei den Analysen des Anilinschwarz gefunden wurde, lässt jedoch eine um 2 Wasserstoffatome niedrigere Formel, $C_{18}H_{13}N_3$, ebenfalls möglich erscheinen.

Die Thatsache, dass das Anilinschwarz bei der Oxydation in Chinon, bei der Reduktion in Paraphenylendiamin, Diamidodiphenylamin etc. übergeht, lässt deutlich erkennen, dass bei der Condensation der Anilinmoleküle, das Stickstoffatom des einen in den Benzolkern des andern Restes, und zwar in die Parastelle zum Stickstoff eingreift. Diese Auffassung entspricht einigermaassen einer von Goppelsröder aufgestellten Constitutionsformel (*15*), in welcher die Benzolkerne durch Imidgruppen zu einem Ring verkettet angenommen werden.

Diese völlig symmetrische Formel erklärt jedoch den Farbstoffcharakter des Körpers nicht zur Genüge. Die Bildung eines beständigen Leukokörpers lässt vielmehr vermuthen, dass mindestens zwei Stickstoffatome des Moleküls noch unter einander in Bindung stehen.

Suida (*33*) und Lichti betrachten das aus Anilinchlorat dargestellte Schwarz als ein Chlorderivat. Die Beobachtung des Verfassers, dass das Produkt beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäuregas entwickelt und sich in ein fast chlorfreies Sulfat verwandelt, spricht jedoch entschieden gegen diese Auffassung.

Orthotoluidin wird unter analogen Bedingungen in eine dem Anilinschwarz offenbar homologe Substanz (C_7H_7N) umgewandelt (*34*).

Dieser Körper ist in seinen Eigenschaften dem Anilinschwarz durchaus ähnlich. Die Salze desselben sind dunkelgrün, die Base blauschwarz. Letztere unterscheidet sich von der Anilinschwarzbase dadurch, dass sie sich mit blauvioletter Farbe in Chloroform löst (*34*). Paratoluidin giebt bei der Oxydation keinen anilinschwarzähnlichen Körper.

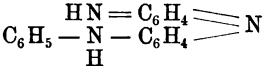
Ausser dem hier beschriebenen Körper enthält das auf dem einen oder anderen Wege dargestellte Anilinschwarz meist noch andere Produkte. Eines derselben bildet sich durch gelindere Oxydation und unterscheidet sich von dem oben beschriebenen Körper durch eine lebhafter grüne Farbe seiner Salze und eine lebhafter violette Farbe der freien Base, sowie durch eine bedeutende Löslichkeit in Alkohol, Eisessig etc. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit rothvioletter Farbe.

Diese Substanz bildet in Form ihre Salze vermuthlich den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Emeraldin früher zur Verwendung gekommenen grünen Farbstoffes, und ist vermuthlich identisch mit dem gemeinsamen Oxydationsprodukt von pPhenylendiamin und Diphenylamin (*17*).

Eine interessante Bildungsweise dieser Substanz ist von Caro (*16*) beobachtet worden.

Oxydirt man eine wässerige Lösung von freiem Anilin mit Kaliumpermanganat und filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, so entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher sich mit Aether ein gelber amorpher Körper ausschütteln lässt.

Dieser Körper geht bei blosser Berührung mit Säuren in das grüne Salz des Emeraldins über. Ein Körper von den Eigenschaften des Emeraldins entsteht ferner bei der Oxydation des Paraamidodiphenylamins unter gleichzeitiger Chinonbildung, reichlicher und ohne Auftreten von Chinon, wenn diese Base mit dem gleichen Molekül Anilin zusammen oxydirt wird (*17*). Durch weitere Oxydation geht der Körper in eine dunkler gefärbte Substanz über, deren Identität mit dem Anilinschwarz zweifelhaft erscheint. Die Bildung des Körpers aus Paraphenylendiamin und Diphenylamin liesse vermuthen, dass derselbe ein phenylirtes Indamin



sei.

Das Anilinschwarz geht durch energischere Oxydation, namentlich bei der Behandlung mit chlorabgebenden Agentien in ein dunkleres Produkt über, welches durch Säuren nicht mehr grün gefärbt wird.

Kocht man essigsaures, oder einfacher salzsaures Anilinschwarz längere Zeit mit Anilin, so entsteht, wie schon erwähnt, neben anderen Farbstoffen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$. Die freie Base löst sich in Aether mit fusinrother Farbe und bildet mit Säuren in Wasser unlösliche, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Salze (*18*).

$C_{36}H_{29}N_5HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kupferglänzenden Nadeln.

$(C_{36}H_{29}N_5HCl)_2PtCl_4$, violetter, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

$C_{36}H_{29}N_5HJ$, dem Chlorhydrat ähnlich.

$C_{36}H_{29}N_5C_6H_2(NO_2)_3HO$. Schwer löslicher Niederschlag.

Technisches Anilinschwarz.

Das Anilinschwarz wird fast niemals wie die übrigen Farbstoffe in den Farbenfabriken dargestellt, sondern stets auf der Faser erzeugt. Es findet in der Kattundruckerei und Baumwollfärberei eine sehr ausgedehnte Verwendung, für Wolle wird es bis jetzt nur wenig angewandt. Für den Druck von Anilinschwarz sind unzählige Recepte veröffentlicht und Patente genommen worden, welche alle auf der einen oder anderen der am Eingang mitgetheilten Bildungsweisen des Körpers beruhen.

Am häufigsten ist Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfersalzen (*7*) als Oxydationsmittel verwendet worden. Da nun die löslichen Kupferverbindungen die eisernen Theile des Druckapparates stark angreifen, hat man erstere durch Schwefelkupfer (*19*) ersetzt, welches nach dem Aufdrucken an der Luft theilweise in Kupfersulfat verwandelt wird, und als solches zur Wirkung kommt.

Man druckt z. B. ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf ca. 30° geheizten feuchten Raum. Hier findet zunächst eine Oxydation des Schwefelkupfers und in demselben Maasse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt.

In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) zu ersetzen versucht, wie es scheint, jedoch ohne bedeutenden praktischen Erfolg. Neben dem Schwefelkupfer finden hauptsächlich noch Ferro- und Ferricyankalium Verwendung. Man druckt ein Gemisch dieser Salze mit Anilinsalz und Kaliumchlorat auf und entwickelt in der warmen Hänge. Vermuthlich wirkt hier das Ferricyanid oxydirend auf das Anilin, während das gebildete Ferrocyanid durch die vorhandene Chlorsäure stets wieder in das Ferrisalz verwandelt wird. Den Eisencyanverbindungen kommt somit eine ähnliche übertragende Wirkung zu wie den Kupfer- und Vanadverbindungen. Nach Aussage von Praktikern soll das auf diesem Wege erhaltene Schwarz von dem mit Kupfer erzeugten in seinen Eigenschaften etwas abweichen, doch liesse sich dieser Umstand vielleicht einem in ersterem vorhandenen Gehalt an Berlinerblau zuschreiben.

Statt des Anilinchlorhydrats und Kaliumchlorats hat man in letzter Zeit auch Anilinsulfat und Baryumchlorat in der Schwarzdruckerei angewandt.

Für die Druckerei ist es durchaus nöthig, dass die Schwarzbildung nicht schon innerhalb der flüssigen Druckmasse vor sich geht, da sonst die Letztere sehr bald unbrauchbar wird. Es können daher Oxydationsmittel wie Chomsäure, Mangansuperoxyd etc., welche direkt auf das Anilin oxydirend wirken, nicht angewandt werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Baumwollfärberei. Hier ist im Gegentheil sogar eine möglichst rasche Oxydation resp. Schwarzbildung erwünscht.

Man hat zur Baumwollfärberei häufig die Bildung von Anilinschwarz aus Mangansuperoxyd und Anilinsalzen benutzt.

Baumwolle wurde mit Mangansuperoxyd imprägnirt, indem man zunächst aus Manganchlorür und Alkalilauge Manganoxydul darauf niederschlug, und dieses durch Oxydation an der Luft oder durch ein Chlorkalkbad in Superoxyd verwandelte. Auf dem erhaltenen sogenannten Manganbistre schlägt sich beim Einbringen in eine saure Anilinlösung Anilinschwarz nieder, welches fest auf der Faser haftet.

Gegenwärtig wird in der Färberei fast ausschliesslich Chromsäure als Oxydationsmittel angewandt. Man mischt eine stark schwefelsaure Anilinlösung mit Kaliumbichromat und bringt die Baum-

wolle hinein. Beim Erhitzen schlägt sich das entstehende Anilinschwarz fest auf der Faser nieder. In allen Fällen wird das entstehende Anilinschwarzsalz durch ein schwach alkalisches Bad (Soda oder Kreide) in die schwarze Base verwandelt.

Auf Wolle lässt sich eine haftende Anilinschwarzfärbung nur dann erzeugen, wenn diese vorher chlorirt wurde.

Ob das auf der Base erzeugte Schwarz in allen Fällen mit den bisher untersuchten Produkten identisch ist, muss zweifelhaft erscheinen.

Die Bedingungen beim Schwarzdruck sind jedenfalls wesentlich andere als bei der Darstellung des oben beschriebenen Körpers in Substanz. Wie schon bemerkt, findet die Schwarzbildung aus Anilinsalzlösungen mit Chlorat und Metallsalzen nur dann statt, wenn erstere einen starken Säureüberschuss enthalten. Im Zeugdruck müssen überschüssige Mineralsäuren jedoch streng vermieden werden, da sie in der späteren warmen Hänge zur Zerstörung der Faser führen, und ausserdem die Schwarzbildung bereits in der flüssigen Druckmasse stattfinden würde.

Man wendet aus diesem Grunde meist einen Ueberschuss von freiem Anilin an, und ersetzt häufig noch einen Theil des salzsauren Anilins durch das weinsaure Salz.

Ein solches Gemisch bildet selbst bei längerem Stehen kein Anilinschwarz, die Bildung desselben geht erst von Statten, wenn die Masse auf der Zeugfaser bis zu einem gewissen Grade eintrocknet.

Im Allgemeinen scheint die Oxydation auf der Zeugfaser eine höhere und weiter gehende zu sein, als beim Arbeiten in Lösungen.

Das in Substanz dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure stets in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses „Nachgrünen“ ein grosser Uebelstand. Saure Dämpfe, wie sie häufig in den Arbeitslokalen auftreten, namentlich schweflige Säure, welche sich beim Brennen des Leuchtgases entwickelt, ändert die Nuance der schon fertigen Druckwaare.

Durch energischere Oxydation hat man nun dieses Nachgrünen des Anilinschwarz zu vermeiden oder wenigstens auf ein Minimum zu reduciren gesucht. Die hierbei entstehenden Körper sind jedenfalls von dem oben beschriebenen verschieden und vielleicht höhere Oxydations- oder Chlorirungsprodukte desselben.

Auch durch nachträgliche Behandlung mit Kaliumbichromat (Bildung des Anilinschwarzchromats) sowie durch eine schwache Chlorkalkbehandlung sucht man dem Uebelstand des Nachgrünens abzuhelfen.

Das auf der Faser erzeugte Anilinschwarz gehört zu den solidesten Farben. Es ist völlig beständig gegen Seifenbäder, wird von Licht und Luft sehr wenig angegriffen und verträgt eine schwache Behandlung mit Chlor. Stärkere Chlorbehandlungen führen es in ein röthliches Braun über.

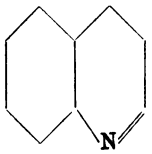
LIBRARY OF THE MASS. COLLEGE OF PHARMACY

VIII. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.

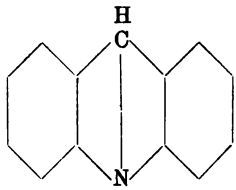
Chinolin und Acridin, sowie ihre Homologen gehören zu den Chromogenen. Ihre Chromogennatur ist eine ziemlich schwache und wird durch Eintritt von Amidogruppen nur in geringem Maasse entwickelt. Ihre einfachen Amidoderivate bilden zwar gelb gefärbte Salze, sind aber noch keine Farbstoffe.

Dieses gilt namentlich vom Chinolin, und bei diesem kommt der Farbstoffcharakter hauptsächlich erst durch den Eintritt amidirter Phenylgruppen zur Entwicklung. Das Flavanilin entspricht u. A. diesen Bedingungen.

Chinolin und Acridin stehen zu einander in demselben Verhältniss wie Naphtalin und Anthracen.



Chinolin



Acridin.

Beide enthalten den Pyridinring, welcher hier ohne Zweifel als chromophore Gruppe fungirt. Wie bei allen schwachen Chromophoren wird hier durch Eintritt auxochromer Gruppen zunächst die gelbe Farbe erzeugt.

Nach Nölting zeigt das im Benzolring in Orthostellung hydroxylirte Chinolin den Charakter eines Beizenfarbstoffes. Gleiche Eigenschaften kommen nach v. Kostanecki den Oximen zu.

Ausserdem leiten sich aber vom Chinolin eine Menge von Farbstoffen ab, in denen das Chinolin nicht das eigentliche Chromogen zu sein scheint. Der Umstand, dass dieselben niemals aus reinem Chinolin,

sondern aus Gemengen desselben mit seinen Homologen entstehen, deutet darauf hin, dass dieselben analog den Phenylmethanfarbstoffen constituirt sind, und dass hier ein Methankohlenstoff mehrere Chinolinringe mit einander verkettet. Derartige Körper sind die Cyanine, das Chinolinroth und vielleicht auch das Chinolingelb (?).

I. Chinolinfarbstoffe.

Cyanine (*2*, *3*, *4*, *5*).

Erhitzt man ein Gemenge von Chinolin und Lepidin (*4*) (Paramethylchinolin) bei Gegenwart von Alkali mit einem Alkyljodid, so tritt die Bildung eines blauen Farbstoffes ein, welcher je ein Molekül der beiden Basen und ausserdem zweimal den betreffenden Alkoholrest enthält. Man erhält die Körper ebenfalls, wenn man ein Gemisch der Jodalkylverbindungen von Chinolin und Lepidin mit Alkali behandelt (*4*). In allen Fällen wird ein Mol. Jodwasserstoffsäure abgespalten und man erhält das Cyanin in Form seines Monojodids.

Die Cyanine sind stark basische Körper, aus deren Jodiden sich das Jod nur durch Silberoxyd entfernen lässt.

Die einsäurigen Salze sind schön blau gefärbt und krystallinisch. Sie werden bereits durch schwache Säuren (häufig schon durch Kohlensäure) in die farblosen zweisäurigen Salze übergeführt (*2*, *5*).

Die Cyanine färben die Faser blau, ihre Empfindlichkeit gegen Säure und Licht macht sie jedoch als Farbstoffe unbrauchbar.

Dimethylcyanin (*4*). Jodid $C_{21}H_{19}N_2J$ entsteht aus den Methyljodiden von Chinolin und Lepidin. Es bildet grünglänzende, bei 291° schmelzende Nadeln. Die blaue Farbe der wässerigen Lösung wird schon durch Kohlensäure entfärbt. Die Jodäthylate der obigen Basen bilden das entsprechende Cyaninjodid $C_{23}H_{23}N_2J$.

Ein isomeres Cyanin entsteht, wenn das Lepidin durch das isomere Chinaldin ersetzt wird (*4*).

Am eingehendsten ist das zuerst von Williams (*5*), später von Hofmann (*2*) dargestellte Isoamylcyanin untersucht worden. Nach Hofmann (*2*) entsteht dasselbe aus reinem Lepidin und besitzt die Zusammensetzung $C_{30}H_{39}N_2J$. In allen diesen Jodiden lässt sich das Jod gegen andere Säureradikale austauschen.

Möglicherweise besitzen die Cyanine eine den Phenylmethanfarbstoffen analoge Constitution und die Methylgruppe des Lepidins giebt hier den Methankohlenstoff her. Die Cyanine gehören zu den am längsten bekannten künstlichen Farbstoffen. Der erste Repräsentant der Klasse wurde im Jahre 1856 von Williams entdeckt.

Chinolinroth.

Entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Steinkohlentheerchinolin bei Gegenwart von Chlorzink (*1*, *6*).

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann existiren zwei verschiedene Farbstoffe dieser Klasse, von denen der eine durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Chinolin und Chinaldin (α Methylchinolin), der andere von Chinaldin und Isochinolin entsteht.

Der Isochinolinfarbstoff bildet sich verhältnissmässig leichter und in bedeutend grösseren Ausbeuten.

Das Chinolinroth aus Isochinolin besitzt die Zusammensetzung: $C_{26}H_{18}N_2$. Es besitzt die Eigenschaften einer Base und bildet ein Chlorhydrat von der Formel $C_{26}H_{18}N_2HCl$. Dasselbe krystallisirt in dünnen quadratischen Blättchen oder grösseren Prismen. Es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wird daraus jedoch durch einen Salzsäureüberschuss fast vollständig abgeschieden.

Das Platinsalz entspricht der Formel:

$$(C_{26}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4.$$

Das Chinolinroth spaltet beim Erhitzen mit Schwefelammonium Benzylmerkaptan ab, und es entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$.

Bei der trockenen Destillatien entsteht eine Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N$.

Das Chinolinroth besitzt möglicherweise eine den Triphenylmethanfarbstoffen analoge Constitution und der Methankohlenstoff des Benzotrichlorids greift hier in zwei Chinolinreste ein.

Es färbt Seide in prachtvoll eosinrother Nuance an und zeigt in diesen Färbungen eine Fluorescenz, welche die fast aller anderen künstlichen Farbstoffe übertrifft.

Leider sind diese Färbungen ausserordentlich lichtempfindlich.

Chinolingelb (*1, 6*) (Chinophtalon) $C_{18}H_{11}NO_2$.

Entsteht durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin oder chinaldinhaltiges Steinkohlenchinolin bei Gegenwart von Chlorzink.

Das Chinolingelb bildet aus Alkohol krystallisirt feine, gelbe, bei 235° schmelzende Nadeln.

Es ist in Wasser und Aether unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in concentrirter Schwefelsäure. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, färbt jedoch Wolle und Seide gelb.

Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird es in eine Sulfosäure übergeführt, welche Wolle und Seide rein gelb, wie Pikrinsäure färbt, während beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck (wahrscheinlich durch Ersetzen von Sauerstoff durch stickstoffhaltige Gruppen) basische Farbstoffe entstehen.

Aus den Homologen des Chinaldins sind mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid ähnliche Farbstoffe dargestellt worden (*7*).

Auch aus Steinkohlentheer-Picolin und Phtalsäureanhydrid entsteht ein ähnliches Produkt von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_2$ (Pyrophtalon) (*7*).

In allen diesen Reaktionen kann das Phtalsäureanhydrid durch die Anhydride der gechlorten Phtalsäuren ersetzt werden.

Das Chinolingelb hat wegen seines hohen Preises eine nur beschränkte Verwendung in der Wollfärberei gefunden. Die damit erzeugten Färbungen sind sehr solide, und bei geringeren Herstellungskosten würde der Körper eine grosse Bedeutung für die Färberei besitzen. Es kommt ausschliesslich in Form der Sulfosäure zur Verwendung und wird nach Art der Säurefarbstoffe angewandt. Die damit erzeugte Nüance ist ein völlig reines, von jedem Rothstich freies Gelb.

Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$ (*8, 9, 10*).

Dieser Farbstoff entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270°. Der Farbstoff wird aus der Schmelze durch Salzsäure ausgezogen und durch Zusatz von essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe.

Das Flavanilin ist eine starke Base; es bildet im freien Zustande lange, farblose Nadeln, welche schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmp. 97°. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig. Die einsäurigen Salze des Flavanilins sind schön gelbe Farbstoffe, welche Wolle und Seide in ziemlich rein gelber Nüance färben.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2HCl$, bildet gelbrothe Prismen mit blaurothem Reflex. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2$, bildet sich bei Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung des vorigen. Durch Wasser sowie durch höhere Temperatur wird es zersetzt.

$C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$, gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Lösung der Base.

Jodid, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$, lange, rubinrothe Nadeln.

Das Flavanilin enthält eine Amidogruppe und bildet eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$, übergeht.

Dieser Körper zeigt sowohl schwach basische, als schwach saure Eigenschaften. Das Flavenol bildet farblose Blättchen, welche bei 128° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Flavolin, $C_{16}H_{13}N$, über.

Glänzende, farblose Krystalle. Schmp. 65°. Bildet einsäurige Salze.

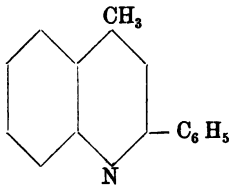
Das Verhalten des Flavolins bei der Oxydation zeigt, dass dasselbe der Chinolinreihe angehört. Es geht beim Oxydiren mit Permanganat zunächst in Lepidincarbonsäure

$$C_9H_5N\begin{cases}CH_3\\COOH,\end{cases}$$

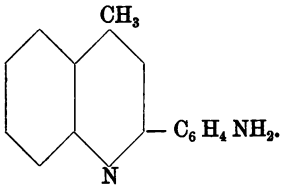
bei weiterer Oxydation in Picolintricarbonsäure

$$C_5HN\begin{cases}(COOH)_3\\CH_3\end{cases}$$

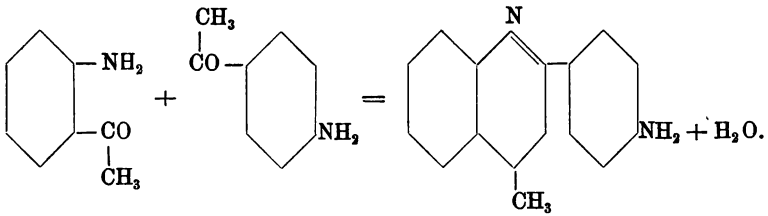
und schliesslich in Pyridintetracarbonsäure $C_5NH(COOH)_4$ über. Diese Thatsachen lassen erkennen, dass das Flavolin ein Methylphenylchinolin



ist. Das Flavenol müsste danach ein Hydroxyl- und das Flavanilin ein Amidoderivat dieses Körpers sein. Seine Constitution entspricht demnach der Formel:



Interessant ist die von O. Fischer ausgeführte Condensation von gleichen Molekülen Ortho- und Paramidoacetophenon zu Flavanilin, welche durch folgendes Schema verständlich wird:



Vermuthlich findet bei der Behandlung des Acetanilids mit Chlorzink zunächst eine Umlagerung desselben in die isomeren Amidoacetophenone statt, welche alsdann die Flavanilincondensation eingehen.

Berberin.

$C_{20}H_{17}NO_4$.

Das Berberin, ein in vielen Pflanzen vorkommendes Alkaloid, muss zu den Chinolinfarbstoffen gezählt werden, obwohl über seine Constitution bis jetzt wenig bekannt ist. Es ist, soweit bekannt, sowohl der einzige in der Natur vorkommende Chinolinfarbstoff, als auch der einzige natürliche Farbstoff, welcher basische Eigenschaften besitzt, und sich nach Art der basischen Anilinfarbstoffe auf der Faser fixirt.

Das Berberin ist in sehr vielen Pflanzen aufgefunden worden. Besonders reichlich findet es sich in der Colombowurzel (von Cocculus palmatus (*19*) Dec.) sowie in der Berberitzenwurzel (von Berberis vulgaris (*20*) L.). Letzteres Vorkommen ist für die Färberei das einzig Wichtige.

Im reinen Zustande bildet es gelbe, in Alkohol sowie in Wasser schwerlösliche Nadeln, welche bei 100° Krystallwasser verlieren, bei 120° schmelzen. Es ist eine einsäurige Base und bildet mit Säuren krystallisirbare, in Wasser ziemlich lösliche Salze, von denen sich das Nitrat, $C_{20}H_{17}NO_4HNO_3$, durch Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit in überschüssiger Salpetersäure auszeichnet. Ausserdem ist das Berberin fähig, sich mit Metalloxyden zu verbinden.

Durch Chlor wird das trockene Chlorhydrat roth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali giebt es Chinolin und zwei Säuren, von denen die eine, $C_8H_8O_4$, der Protokatechusäure homolog zu sein scheint (*16*). Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Pyridintricarbonsäure (*17*, *18*).

Nach Untersuchungen von Perkin scheint das Berberin ein Derivat des Isochinolins zu sein (*22*).

Durch Reduktionsmittel wird es in das farblose Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$ übergeführt (*16*).

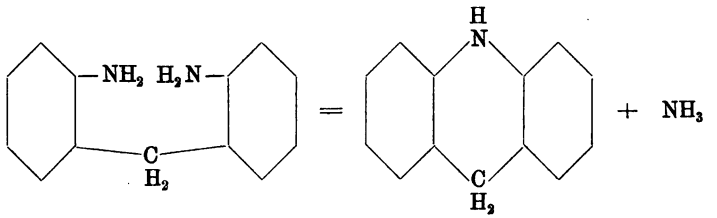
Das Berberin findet in der Färberei in Form einer Abkochung der Berberitzenwurzel Verwendung. Es fixirt sich wie die künstlichen organischen Farbbasen im neutralen Bade direkt auf der Thierfaser sowie auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle. Es scheint, in Form einer Abkochung der Berberitzenwurzel, fast ausschliesslich zum Färben von Leder Verwendung zu finden.

2. Acridinfarbstoffe.

Die gelbe Färbung, welche den Derivaten des Chinolins zukommt, besitzen die Acridinderivate in höherem Maasse. Acridin selbst ist schwach gefärbt und die Diamidoacridine sind ausgesprochene Farbstoffe.

Das Acridin steht in naher Beziehung zum Diphenylmethan, ebenso das Phenylacridin zum Triphenylmethan. Wie oben erwähnt gehen die zweimal in Orthostellung hydroxylirten Derivate des Di- und Triphenylmethans unter Wasserabspaltung in eigenthümliche

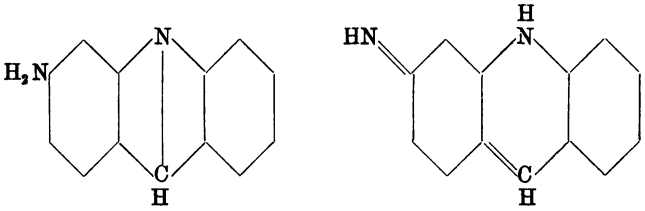
Anhydride über (vergl. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe: Pyronin, Rosamin, Fluoresceïn), welche einen aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildeten neuen sechsgliedrigen Ring enthalten. Ein ähnliches Verhalten zeigen die in Orthostellung amidirten Di- und Triphenylmethane, sie spalten Ammoniak ab und gehen in Hydroacridine über:



o-Diamidodiphenylmethan = Hydroacridin + NH_3.

Die gefärbten Amidoderivate des Acridins enthalten meistens die Amidogruppen in Parastellung zum bindenden Kohlenstoffatom und es wäre an sich verlockend, ihnen eine den entsprechenden Diphenylmethanfarbstoffen, z. B. dem Pyronin, analoge Constitution zuzuschreiben, mithin eine Parachinongruppe darin anzunehmen.

Die beiden Formen werden durch nachstehendes Schema verdeutlicht:



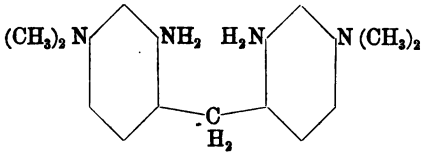
Amidoacridin Tautomere Form.

Da die Acridinfarbstoffe aber nur im erhöhten Maasse die gelbe Farbe und Fluorescenz des Acridins zeigen, und sich hierin dem Fluoresceïn und den Xanthonen an die Seite stellen, während Pyronin, Rosamin und Rhodamin das ausgesprochene Roth der Rosaniline zeigen, da sie ferner keine Carbinolbase, sondern gelb gefärbte, stark fluorescirende Basen bilden, so ist es wahrscheinlicher, dass sie als einfache Derivate des Acridins aufgefasst werden müssen.

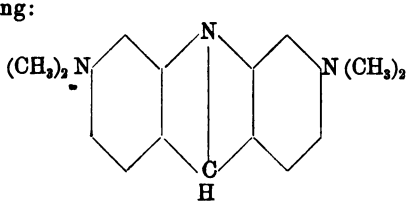
Die Fluorescenz der Acridinbasen zeigt sich besonders stark in ätherischer Lösung und ist für die ganze Gruppe charakteristisch.

Diamidoacridine (*23*, *24*).

Die unsymmetrisch alkylirten Metadiamine, z. B. Dimethyl-m-Phenylendiamin, $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{N}H_2$, condensiren sich mit Formaldehyd zu Tetramethyltetraamidodiphenylmethan:



welches durch Ammoniakabspaltung in Tetramethyldiamidohydroacridin übergeht. Dieses wird durch Oxydation in die entsprechende Acridinverbindung:

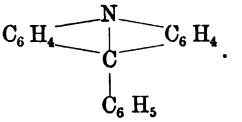


übergeführt. Aus m-Phenylendiamin kann auf ähnlichem Wege das Diamidoacridin erhalten werden, doch scheint die Reaktion weniger glatt zu verlaufen, während m-Toluylendiamin bessere Resultate liefert. Die verschiedenen Derivate des Diamidoacridins kommen als Marken der unter dem Namen Acridingelb, Acridinorange und Acridinroth bekannten Farbstoffe in den Handel.

Acridingelb scheint das aus Toluylendiamin, Acridinorange das aus Dimethylphenylendiamin erhaltene Produkt zu sein. Acridinroth dürfte ein höher alkylirtes Produkt, vielleicht ein Benzylderivat sein.

Dieselben erzeugen namentlich auf Seide schön fluorescirende Färbungen, besitzen jedoch keine grosse Lichtechtheit.

Die nachstehend behandelten Farbstoffe sind Derivate des Phenylacridins:



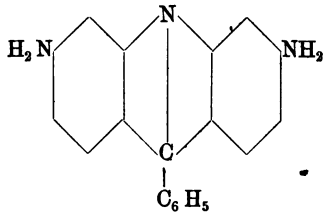
Sie stehen zum Triphenylmethan in derselben Beziehung wie die oben beschriebenen zum Diphenylmethan.

Diamidophenylacridine.

a) Benzoflavin (symmetrisches Diamidophenylacridin) (21).

Die verschiedenen Marken dieses Farbstoffes werden, dem Diamidoacridin ganz analog, durch Einwirkung von Benzaldehyd (statt des Formaldehyds) auf Metaphenylendiamin und seine Derivate dargestellt. Sie können demnach in einfacher Weise von diesen Farbstoffen abgeleitet werden, wenn man sich das Wasserstoffatom des Methanrestes durch die Phenylgruppe ersetzt denkt.

Dem einfachsten Benzoflavin kommt demnach die Formel:



zu.

Das in den Handel kommende Produkt scheint aus mToluylendiamin dargestellt zu werden, leitet sich mithin von einem Dimethylacridin (symmetrisch im Kern substituirt) ab. Es erzeugt auf tannirter Baumwolle, Wolle und Seide ein schönes Gelb. Concentrirte Säuren färben es orangegelb (Unterschied von Auramin, welches durch Säuren zerstört wird).

b) Chrysaniline (unsymmetrische Diamidophenylacridine).

Die Chrysaniline unterscheiden sich von den Benzoflavinen durch die verschiedene Stellung der Amidogruppen. Von diesen befindet sich nur eine im Acridin, die andere in der Phenylgruppe, beide wahrscheinlich in Parastellung zum Methankohlenstoff.

Die Chrysaniline entstehen in geringer Menge als Nebenprodukte bei der Fuchsindarstellung, sowohl bei Anwendung des Arsensäure-, als auch des Nitrobenzolverfahrens. Augenscheinlich läuft hier neben dem Paracondensationsprocess, wie dieses in vielen Fällen stattfindet, eine Orthocondensation her.

Paratoluidin greift vermuthlich mit seinem Methankohlenstoff in die Orthostelle des einen (z. B. Paratoluidinrestes) und in die Parastelle eines andern Aminrestes ein und das so entstandene o Dipara-Triamidotriphenylmethan condensirt sich zum Chrysanilin. Dasselbe

wird aus den ersten Fuchsinmutterlaugen durch partielle Fällung mit Soda abgeschieden, und schliesslich aus ziemlich concentrirter Salpetersäure krystallisirt. Dem von Hofmann untersuchten Chrysanilin kommt ohne Zweifel die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ (*11*) zu. Die Untersuchungen von Fischer und Körner (*12*) machen es jedoch wahrscheinlich, dass im rohen Chrysanilin zwei homologe Basen, $C_{19}H_{15}N_3$ und $C_{20}H_{17}N_3$, vorhanden sind. Wenigstens lassen sich die Analysen von Hofmann mit der von den letztgenannten Chemikern aufgestellten Formel $C_{19}H_{15}N_2$ nicht mehr in Einklang bringen.

Das Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_3$ (*11*) bildet, aus seinen Salzen, durch Alkali abgeschieden, ein hellgelbes, dem gefällten Bleichromat ähnliches Pulver. Es ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösung in letzteren Lösungsmitteln zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Die Base lässt sich theilweise unzersetzt destilliren. Mit Säuren bildet das Chrysanilin zwei Reihen von Salzen, welchen sämmtlich eine gelbe bis gelbrothe Färbung zukommt. Mit Ausnahme des Pikrats und des Jodhydrats sind dieselben in Wasser ziemlich löslich, in einem Säureüberschuss jedoch schwer löslich. Die zweisäurigen Salze werden durch Wasser meist in die einsäurigen und in freie Säure zerlegt.

Nitrat, $C_{20}H_{17}N_3HNO_3$, orangegelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Salpetersäure scheidet aus der Lösung das zweisäurige Nitrat:

$C_{20}H_{17}N_3(HNO_3)_2$, in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das Chrysanilin verträgt, ohne Veränderung zu erleiden, eine Behandlung mit ziemlich concentrirter Salpetersäure. Unreines Chrysanilin löst sich in concentrirter Salpetersäure, und bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich daraus das Nitrat krystallinisch ab, ein Verhalten, auf welchem ein Reinigungsverfahren des Farbstoffes beruht.

$C_{20}H_{17}N_3HCl$ und $C_{20}H_{17}N_3(HCl)_2$ sind leichter löslich als die entsprechenden Nitrate.

Pikrat, $C_{20}H_{17}N_3\,2\,C_6H_2(NO_2)_3HO$, rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Nach einer Patentanmeldung der Höchster Farbwerke entsteht Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, durch Verschmelzen von Paratoluidin mit m-Nitranilin. Bei diesem Process dürfte sich 1 Mol. des Nitranilins mit 2 Mol. Paratoluidin unter Austritt von Ammoniak condensiren.

Trimethylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$.

Dijodidhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HJ)_2$. Durch fünfstündiges Erhitzen von Chrysanilin, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Orangerothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Durch Versetzen der heissen Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Monojodhydrat, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3HJ$, in gelben Nadeln aus. Silberoxyd setzt aus diesen Jodiden das Trimethylchrysanilin in Freiheit. Es bildet mit den meisten Säuren leicht lösliche Salze.

$C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3(HCl)_2PtCl_4$, gelbe, verfilzte Nadeln.

Bei analoger Behandlung mit Jodäthyl entstehen aus dem Chrysanilin den obigen Körpern entsprechende Aethylderivate.

Auch Amylderivate sind dargestellt worden (*11*).

Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$ (*12*). Wurde von Fischer und Körner aus dem Chrysanilin des Handels dargestellt.

Die Base krystallisirt aus Benzol in sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, und dieses beim Trocknen verlieren. Schmilzt über 200° und destillirt theilweise unzersetzt.

Chrysophenol, $C_{19}H_{13}N_2OH$ (*12*). Entsteht, wenn obiges Chrysanilin mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt wird.

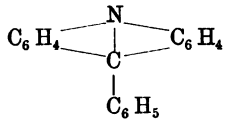
Kleine gelbrothe Nadeln, bildet einerseits mit Säuren Salze, zeigt andererseits gegen Alkalien das Verhalten einer schwachen Säure. Es löst sich in Natronlauge zu einer hellgelben Flüssigkeit und wird daraus durch Neutralisation mit Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

Beim Erhitzen des Chrysanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat (*13*), $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, welches noch basische Eigenschaften besitzt und mit Säuren einsäurige Salze bildet.

$C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2HCl$, lange gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich (*13*).

Das entsprechende Nitrat ist schwer löslich.

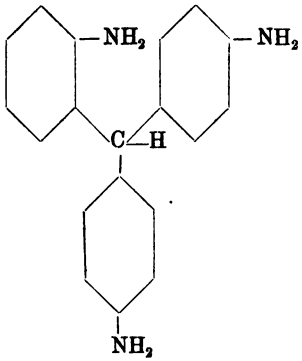
Behandelt man das Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$, mit salpetriger Säure, so werden zwei Stickstoffatome in Diazogruppen übergeführt. Kocht man die so erhaltene Diazoverbindung mit Alkohol, so entsteht Phenylacridin:



Dadurch wird das Chrysanilin als Diamidoderivat des Phenylacridins charakterisirt.

Die Constitution des Chrysanilins wird ferner durch folgende von Fischer und Körner ausgeführte Synthese bewiesen (*12*):

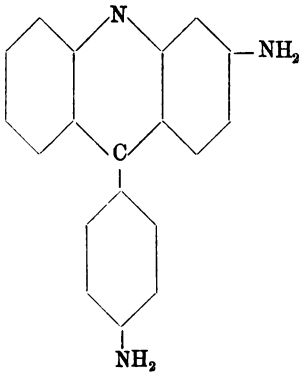
Orthonitrobenzaldehyd condensirt sich mit Anilin zu o Nitro-p Diamidotriphenylmethan, welches durch Reduktion in Orthodiparaamidotriphenylmethan:



übergeführt wird.

Dieser Körper geht bei der Oxydation in Chrysanilin über.

Da bei der Bildung des Acridins Stickstoff und Kohlenstoff in beiden Benzolkernen die Orthostellung einnehmen, so kann dem Chrysanilin nur die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



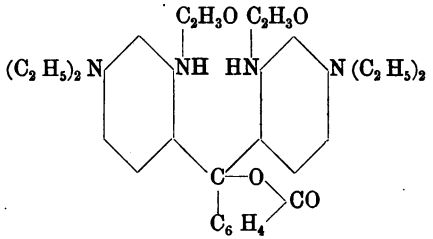
Das Chrysanilin war lange Zeit hindurch der einzige basische gelbe Farbstoff und aus diesem Grunde in der Baumwollfärberei

sehr geschätzt. Es fixirt sich auf Wolle und Seide direkt, Baumwolle bedarf der Tanninbeize. Die Nuance ist ein orangestichiges Gelb, welches sich durch relativ grosse Lichtbeständigkeit auszeichnet.

Gegenwärtig findet das Chrysanilin, welches in Form seines Nitrats oder Chlorhydrats unter dem Namen „Phosphin“ in den Handel kommt, nur eine beschränkte Verwendung, namentlich in der Seidenfärberei.

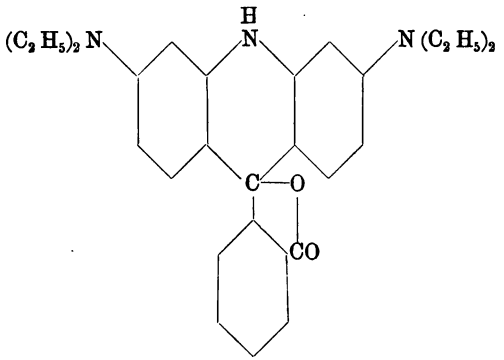
Flaveosin (*25*).

Durch Verschmelzen des Acetyldiäthyl-m Phenylendiamins: $(C_2H_5)_2NC_6H_4NHC_2H_3O$ mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Phtaleïn desselben:

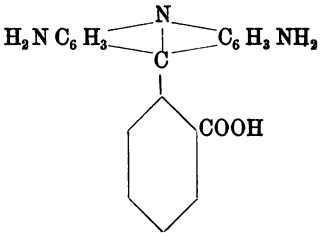


welches beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak in einen gelben Farbstoff von schöner Fluorescenz, „das Flaveosin“ übergeht.

Entweder ist das Flaveosin ein inneres Anhydrid der Teträthyldiamido-Hydroacridincarbonsäure



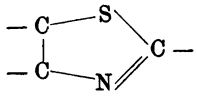
oder es leitet sich von der Diamido-Phenylacridincarbonsäure:



ab. Es erzeugt in schwach saurem Bade auf Seide ein Gelb mit prachtvoll grüner Fluorescenz, ist jedoch wegen seiner geringen Lichtbeständigkeit als Farbstoff von geringem Werth.

IX. Thiazolfarbstoffe.

Mit dem Namen Thiazolverbindungen bezeichnet man Körper, welche den fünfgliedrigen, aus Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden Ring:



enthalten.

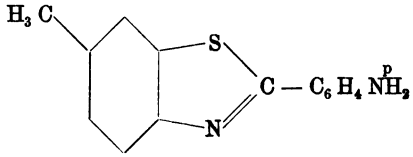
Die einfachsten Thiazolderivate sind nicht gefärbt, eine Färbung tritt erst ein, wenn der Thiazolring mit einem oder mehreren Benzolresten combinirt ist.

Thiazole können als Anhydrobasen der Orthoamidomerkaptane aufgefasst werden. Den am längsten bekannten Körper dieser Klasse erhielt A. W. Hofmann durch Schmelzen von Benzanilid mit Schwefel. Es ist dieses das Benzanhydroamidophenylmerkaptan (Benzenylamidomerkaptan) von der Formel:

Alle technisch wichtigen Thiazolfarbstoffe verdanken ihre Entstehung der Einwirkung von Schwefel auf Paratoluidin. Diese Reaktion kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Bei Gegenwart schwefelwasserstoffentziehender Mittel wie Bleioxyd etc. entsteht ein dem Thioanilin analoges Thiotoluidin (Diamidoditolylsulfid). Erhitzt man dagegen nur mit Schwefel auf höhere Temperatur, so entsteht eine Substanz, welche als Dehydrothioparatoluidin bezeichnet wurde. Die Bildung dieses Körpers ist zuerst durch ein von Dahl und Comp. angemeldetes Patent (*26*) (z. Z. verfallen) bekannt geworden.

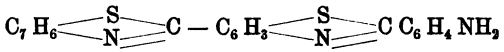
Seine Zusammensetzung bezw. Constitution ist durch eine Reihe von Arbeiten, welche P. Jacobson, Gattermann, Anschütz und Schultz ausführten, festgestellt worden (*30*).

Nach diesen Arbeiten ist das Dehydrothioparatoluidin als ein Amidobenzenyltoluylmerkaptan von der Constitution:



aufzufassen.

Erhitzt man das Gemisch von Paratoluidin und Schwefel längere Zeit auf höhere Temperatur, so entsteht ein Produkt, welches sich vom Dehydroparatoluidin durch intensivere Färbung und geringere Löslichkeit und Basicität unterscheidet. Dieses Produkt hat den Namen „Primulin“ erhalten. Offenbar findet unter Eintritt von Schwefel und eines neuen Toluidinrestes nochmals die Bildung eines Thiazolringes entsprechend der Formel:



statt. Das Primulin, welches meistens keine einheitliche Substanz ist, enthält vermuthlich noch einen aus drei Thiazolresten in dieser Weise gebildeten Körper.

Nach Art der Chinolin- und Acridinderivate besitzen alle diese Körper eine gelbe Färbung. Sie lassen sich leicht in Sulfosäuren überführen, welche sich mit gelber Farbe auf ungebeizter Baumwolle fixiren.

Vermöge ihrer Amidogruppen können sie leicht diazotirt und mit Naphtol und anderen Substanzen zu Azofarbstoffen combinirt werden.

Man benutzt diese Eigenschaft hauptsächlich zur Erzeugung neuer Farbstoffe auf der Faser. (Vergl. S. 75.) Das Primulin ist zuerst von A. Green dargestellt und in die Farbentechnik eingeführt worden (Februar 1887); nachdem es in seiner Zusammensetzung erkannt war, ist es von verschiedenen Fabriken zu Patent angemeldet worden.

Homologe des Dehydrothiotoluidins und Primulins bilden sich aus Homologen des Paratoluidins, z. B. dem unsymmetrischen Metaxylidin.

Die aus Thiazolderivaten dargestellten Farbstoffe können von ganz verschiedener Natur sein. Sie enthalten als Chromophor entweder den Thiazolring und sind dann stets gelb gefärbt, oder sie sind Azofarbstoffe und es tritt alsdann die chromogene Eigenschaft des Thiazolkörpers in den Hintergrund.

In die erstere Klasse der wahren Thiazolfarbstoffe gehören die

Thioflavine (*27, 31*).

Diese Körper entstehen durch Einführung von Alkylresten in das Dehydrothiotoluidin bezw. Primulinbase. Sie werden durch Behandeln dieser Basen mit Halogenalkylen oder einfacher durch Erhitzen derselben mit dem betreffenden Alkohol (z. B. Methylalkohol) und Salzsäure dargestellt. Vermuthlich sind die Thioflavine Chloride einer quarternären Ammoniumbase. Das gebräuchlichste Handelsprodukt „Thioflavin T“ scheint das Trimethylchlorid des Dehydrothiotoluidins zu sein, besässe demnach die Constitution:

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{cases} S \\ N \end{cases} C - C_6H_4N(CH_3)_3Cl.$$

Das an und für sich nur schwach basische Dehydrothioparatoluidin gewinnt durch die höhere Alkylirung einen stärkeren Basencharakter und grössere Löslichkeit. Es wird dadurch zu einem basischen Farbstoff, welcher sich leicht auf tannirter Baumwolle fixirt. Es erzeugt schön gelbe, dem Auramin ähnliche Nuancen (*31*).

Durch Methyliren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff von sauren Eigenschaften (Thioflavin S).

Dehydrothiotoluidinsulfosäure geht durch Oxydation mit Chlorkalk, Bleisuperoxyd etc. in alkalischer Lösung in einen Farbstoff über, welcher Baumwolle ohne Beize schön gelb färbt, derselbe kommt unter dem Namen „Chloramingelb“ in den Handel.

Thiazol-Azofarbstoffe.

Wie schon oben bemerkt, lassen sich Dehydrotoluidin, Primulin, sowie die Sulfosäuren dieser Körper leicht diazotiren und mit den meisten geeigneten Phenolen und Aminen zu einer Unzahl von Azofarbstoffen combiniren.

Aber auch das Dehydrothiotoluidin combinirt sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen und ein solcher entsteht aus demselben beispielsweise durch Einwirkung auf die eigne Diazoverbindung.

Die so gebildeten Farbstoffe scheinen jedoch keine wirklichen Azokörper, sondern Diazoamidoverbindungen zu sein, denn sie lassen sich nicht weiter diazotiren. Ein unter dem Namen Clayton-Gelb oder Thiazolgelb S in den Handel kommender Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Dehydrothiotoluidinsulfosäure auf die Diazoverbindung derselben Säure. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Bade ein schönes Gelb (*28*).

Ein aus Dehydrothio- mXylidin durch Diazotiren und Combination mit der ε—α Naphtoldisulfosäure dargestellter rother Azofarbstoff ist unter dem Namen „Erica“ in den Handel gekommen. Er dient zum Färben ungebeizter Baumwolle.

MIM KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C.

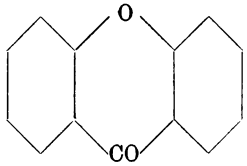
X. Oxyketone und Xanthone.

Bei Gelegenheit der Diphenylmethanfarbstoffe sind schon einige Körper behandelt, welche ihre Färbung den chromophoren Eigenschaften der einfachen Ketongruppe CO verdanken. Wie schon in der Einleitung bemerkt, ist diese Gruppe, wenn sie vereinzelt im Molekül enthalten ist, ein sehr schwaches Chromophor, während der Thioketon- und Ketonimidgruppe (CS und CNH) schon eine stärkere chromophore Wirkung zukommt. Gleichwohl sind einige Derivate des Benzophenons (z. B. das Tetramethyldiamidoderivat) schwach gelb gefärbt.

In den letzten Jahren wurde die Beobachtung gemacht, dass hydroxylirte Ketone, welche zwei oder mehr Hydroxyle zu einander in Orthostellung enthalten, gelbe Beizenfarbstoffe sind. Solche Körper sind das Trioxybenzo- und Trioxyacetophenon.

Der chromogene Charakter des Benzophenons kommt aber zur grösseren Entwicklung, wenn in Orthostellung zur Ketongruppe ein Sauerstoffatom beide Kerne verkettet, und so ein neuer sechsgliedriger Ring entsteht, welcher dem im Fluoresceïn, Pyronin etc. enthaltenen analog ist.

Der aus dem Benzophenon auf diese Weise entstehende Körper, Diphenylenketonoxyd, jetzt nach Graebe's Vorschlag „Xanthon" genannt, besitzt nachfolgende Constitution:



Xanthon.

Das Xanthon zeigt eine gelbe Farbe und grünliche Fluorescenz, und diese ist für die ganze Reihe seiner Derivate (namentlich Hydroxylderivate), welche den Namen „Xanthone" führen, typisch.

I. Oxyketonfarbstoffe.

Gallocetophenon $CH_3 - CO - C_6H_2(\overset{1.2.3}{OH})_3$ (Alizaringelb C. Bad. A.-Sodaf.) (*21*, *22*, *23*).

Dieses Trioxyacetophenon entsteht durch Einwirkung von Essigsäure auf Pyrogallol bei Gegenwart von Chlorzink. Es bildet fast farblose, perlmutterglänzende, bei 168° schmelzende Blättchen.

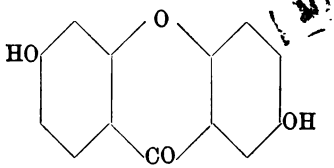
Auf Thonerdebeize erzeugt es ein hübsches, sehr beständiges Gelb.

Trioxybenzophenon (Alizaringelb A) entsteht durch Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink auf Pyrogallol (*22*, *23*).

Auch durch Condensation von Salicylsäure und Gallussäure mit Pyrogallol werden beizenfärbende Ketonfarbstoffe erhalten.

2. Xanthone.

Euxanthon $C_{13}H_8O_4$.



Dieses Dioxyketonoxyd ist hauptsächlich von Interesse, weil es aus einem in der Natur vorkommenden Farbstoffe, dem Purrée oder Jaune indien dargestellt wird. Letzteres Produkt enthält die Euxanthinsäure, eine esterartige Verbindung des Euxanthons mit der Glucuronsäure.

Synthetisch wurde das Euxanthon zuerst von Graebe (*24*) durch Condensation der Hydrochinoncarbonsäure mit β-Resorcylsäure, dann von v. Kostanecki und Nessler (*25*) aus Hydrochinoncarbonsäure und Resorcin dargestellt. Das Euxanthon bildet blassgelbe, breite, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Es entsteht wie oben angegeben aus der Euxanthinsäure, kommt aber fertig gebildet im Purrée und zwar in den geringeren Sorten am reichlichsten vor. Es ist, obwohl es keine sauren Eigenschaften besitzt, in wässrigen Alkalien löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat gefällt.

Beim Schmelzen mit Kali bildet es Euxanthonsäure $C_{13}H_{10}O_5$ (*3*) (Tetraoxybenzophenon) neben Hydrochinon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub destillirt Benzol, Phenol und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (*9*), welches durch Oxydation in Diphenylenketonoxyd (Xanthon) übergeht.

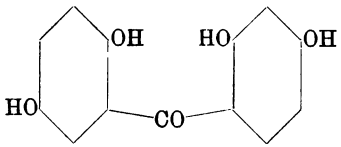
Diacetyleuxanthon bildet sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt 185°. Dichloreuxanthon und Dibromeuxanthon entstehen durch Spaltung der betreffenden Euxanthinsäurederivate (*2*).

Trinitroeuxanthon. Gelbe Nadeln. Einbasische Säure (*2*).

Nach Untersuchungen von Graebe ist die Euxanthonsäure von Baeyer nichts andres als Tetraoxybenzophenon:

$$(OH)_2C_6H_3 - CO - C_6H_3(OH)_2.$$

Xanthone bilden sich aus allen hydroxylirten Benzophenonen, welche, wie die Euxanthonsäure:



zwei Hydroxyle in Orthostellung zur Ketongruppe enthalten; es findet hier, wie beim Resorcinphtaleïn, dem entsprechenden Dioxydiphenylmethan etc. Wasserabspaltung statt.

Durch Condensation von Oxysäuren mit mehrwerthigen Phenolen sind zahlreiche Xanthonderivate dargestellt worden.

Da dieselben bis jetzt ohne praktische Bedeutung sind, mag zur Charakteristik der Klasse das typische Beispiel des Euxanthons genügen.

Euxanthinsäure.

$C_{19}H_{18}O_{11}$.

Die Euxanthinsäure bildet in Form ihres Magnesiumsalzes den wesentlichen Bestandtheil des unter dem Namen „Purrée“ oder „Jaune indien“ in den Handel kommenden Farbstoffes. Die Herkunft dieses Produktes ist ziemlich zweifelhaft. Nach vorliegenden Angaben soll es aus Bezoaren, nach andern aus dem Harn von Elephanten oder Büffeln dargestellt werden.

Die von v. Kostanecki (*8*) gemachte Beobachtung, dass Euxanthon beim Durchgang durch den Thierkörper sich als Euxanthinsäure im Harn wiederfindet, bestätigt die letztere Angabe über

den Ursprung des Jaune indien, welche so oft angezweifelt wurde. Vermuthlich findet sich Euxanthon in gewissen Pflanzen, welche als Futter für die betreffenden Thiere dienen, und geht durch Addition von Glucuronsäure als Euxanthinsäure in den Harn über.

Man gewinnt die Euxanthinsäure, indem man den zunächst mit heissem Wasser erschöpften Purrée mit verdünnter Salzsäure behandelt, und aus dem Rückstand die Säure durch Ammoniumcarbonat auszieht. Das entstandene Ammoniaksalz wird durch Salzsäure zerlegt und die Euxanthinsäure aus Weingeist krystallisirt (*2*).

Sie bildet glänzende strohgelbe Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Beim Erhitzen auf 130° spaltet die Euxanthinsäure ein Wasserstoffmolekül ab und geht in ihr Anhydrid $C_{19}H_{16}O_{10}$ (*6*) über, welches früher für die krystallwasserfreie Euxanthinsäure gehalten wurde, während man die Säure selbst als $C_{19}H_{16}O_{10}+H_2O$ auffasste. Die Euxanthinsäure ist einbasisch und bildet mit Alkalimetallen leichtlösliche, mit Magnesium und Blei schwerlösliche Salze. Die Alkalisalze werden durch überschüssige Alkalien gefällt. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure auf 140° wird sie in Euxanthon $C_{13}H_8O_4$(*1*) und Glucuronsäure $C_6H_{10}O_7$ (*6*) gespalten.

Auch beim Erhitzen auf 160—180°, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Euxanthon (*38*) zersetzt. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen Bisubstitutionsprodukte (*2*). Salpetersäure bildet in der Kälte Nitroeuxanthinsäure, beim Erwärmen Trinitroeuxanthon und schliesslich Styphninsäure (*1*).

Die Euxanthinsäure muss als eine esterartige Verbindung des Euxanthons (oder der Euxanthonsäure) mit der Glucuronsäure aufgefasst werden.

$C_{13}H_8O_4$	$+ C_6H_{10}O_7$	$= C_{19}H_{18}O_{11}$
Euxanthon	Glucuronsäure	Euxanthinsäure.

In der Euxanthinsäure tritt der Farbstoffcharakter viel stärker hervor als im Euxanthon. Dieselbe besitzt die Eigenschaft, metallische Beizen anzufärben, findet jedoch in der Färberei keine Verwendung. In der Form des Jaune indien dient der gelbe Magnesiumlack als Malerfarbe.

Zu den Ketonfarbstoffen im weiteren Sinne gehören noch folgende Körper:

Galloflavin.

Dieser Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf eine mit 2 Mol. Alkali versetzte Lösung von Gallussäure entsteht, steht sehr wahrscheinlich zu den Xanthonen in naher Beziehung.

Für seine Darstellung löst man die Gallussäure in alkoholischer Kalilauge und leitet einen Luftstrom hindurch. Es scheidet sich dabei das in Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz aus (*11*, *12*).

Das Galloflavin bildet grünlichgelbe Krystallblättchen, welche sich wenig in Aether und Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Anilin lösen. Es löst sich leicht in Alkalien und wird mit Säuren daraus abgeschieden.

Die Zusammensetzung des Galloflavins, obwohl noch nicht mit Sicherheit festgestellt, entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{13}H_6O_9$.

Es bildet zweibasische Salze, von denen die der Alkalien in Wasser leicht löslich sind.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein bei 230° schmelzendes, farbloses Acetylderivat von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_2O_9(C_2H_3O)_4 \ (11).$$

Die Anwendung des Galloflavins basirt lediglich auf der Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden gefärbte, auf der Faser haftende Lacke zu bilden. Es erzeugt auf Thonerdebeize eine grünlichgelbe, auf Zinnoxyd eine rein gelbe und auf Chromoxyd eine olivengrüne Färbung.

Es wird ausschliesslich zum Färben mit Chrom gebeizter Wolle benutzt.

Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ (*26*, *27*).

Die Ellagsäure, welche durch alkalische Oxydation von Gallussäuremethyläther, ausserdem aber durch Spaltung der in vielen Pflanzen vorkommenden Ellagengerbsäure entsteht, besitzt die Eigenschaft eines gelben Beizenfarbstoffes und hat zum Färben chromirter Wolle Verwendung gefunden. Die Ellagsäure bildet in indifferenten Lösungsmitteln fast unlösliche, nahezu farblose Krystalle. Sie löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

Die Ellagsäure ist ein Derivat des Diphenylenketons, vielleicht ein Lakton des Pentaoxy-Diphenylenketons.

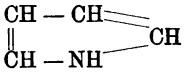
Dioxycumarin (*28*).

Hydroxylirte Cumarine, welche zwei Hydroxyle in Orthostellung enthalten, zeigen ebenfalls die Eigenschaften gelber Beizenfarbstoffe. Diese Eigenschaft tritt namentlich bei dem Dibrom-Dioxy-βMethylcumarin hervor. Das entsprechende Dioxycumarin entsteht durch Condensation von Acetessigäther mit Pyrogallol. Durch Bromiren kommt der Farbstoffcharakter der Substanz zur vollen Entwicklung. Das Dibromderivat hat unter dem Namen Anthracengelb zum Färben chromirter Wolle Verwendung gefunden.

Hierher gehört das durch Condensation von Zimmtsäure mit Gallussäure dargestellte Styrogallol. Nach Untersuchungen von v. Kostanecki ist dasselbe ein Dioxyanthracumarin (*29, 30*). Dasselbe färbt Thonerdebeize orangegelb, hat jedoch keine technische Verwendung gefunden.

XI. Indigofarbstoffe.

Die Farbstoffe der Indigogruppe, deren wichtigster das Indigblau ist, leiten sich sämmtliche von dem Indol C_8H_7N ab, einem Körper, der sowohl in Bezug auf seine Constitution, als auf sein Verhalten, dem Pyrrol am nächsten verwandt ist. Wie die nachstehenden Formeln zeigen, finden sich zwischen Pyrrol und Indol ähnliche Beziehungen wie zwischen Benzol und Naphtalin oder Pyridin und Chinolin:



Pyrrol

Indol.

Auch hier greifen Stickstoff und Kohlenstoff in zwei Orthostellen des Benzols ein und bilden mit dem dritten Kohlenstoffatom einen fünfgliedrigen geschlossenen Ring (*1*, *2*).

Das Indol besitzt wie das Pyrrol einen schwach basischen Charakter und färbt wie dieses einen mit Säure befeuchteten Fichtenspahn roth. Es bildet farblose, bei 52° schmelzende Blättchen von eigenthümlich unangenehmem Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245°. Mit salpetriger Säure bildet es ein Nitrosoderivat. Von den Salzen ist nur das Pikrat beständig. Mit Essigsäureanhydrid bildet es Acetylindol.

Das Indol wurde zuerst durch Reduktion des Indigblaus dargestellt. Es bildet sich ferner bei der Pankreasfäulniss (*2*) der Eiweissstoffe, sowie bei Schmelzen der letzteren mit Kali (*3*, *4*).

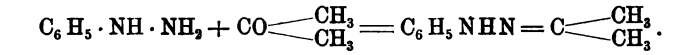
Synthetisch wurde es dargestellt durch Erhitzen von o Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile, sowie durch Durchleiten von Diäthyl-Orthotoluidin durch glühende Röhren (*6*).

Es bildet sich ferner durch Schmelzen von Carbostyril (*7*) mit Kali, sowie bei der Destillation von Nitropropenylbenzoësäure mit

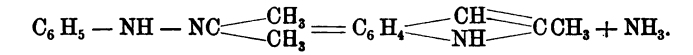
Kalk (*8*), durch Erhitzen von o Amidostyrol mit Natriumalkoholat (*9*), beim Leiten von Tetrahydrochinolin durch glühende Röhren (*10*), sowie bei der Behandlung von o Nitrophenylacetaldehyd mit Zinkstaub und Ammoniak (*11*).

Alkylirte Indole stellte E. Fischer nach einer ganz allgemeinen Reaktion dar.

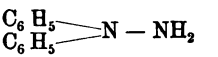
Ketone reagiren auf Phenylhydrazin zunächst unter Bildung von Hydrazonen:



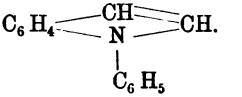
Die Hydrazone werden durch Erhitzen mit Chlorzink unter Ammoniakabspaltung in substituirte Indole übergeführt:



Substituirte Hydrazine liefern entsprechend substituirte Indole, so erhält man z. B. aus Diphenylhydrazin



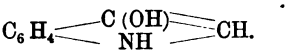
Phenylindol:



Von den ausserordentlich zahlreichen Derivaten des Indols konnten, in Rücksicht auf die angestrebte Kürze, nur diejenigen berücksichtigt werden, welche für die Theorie der Indigofarbstoffe von Interesse sind. Im Uebrigen muss auf die Originalliteratur verwiesen werden.

Derivate des Indols.

Indoxyl



Das hydroxylirte Indol kommt in Form von Indoxylschwefelsäure im Harn der Pflanzenfresser vor. Indol geht im thierischen Organismus in Indoxylschwefelsäure über (*12*). Das Indoxyl entsteht durch Erwärmen der letzteren mit concentrirter Salzsäure. Es kann ferner durch Erhitzen der Indoxylsäure dargestellt werden, welche sich nach dem Schema (*13*):

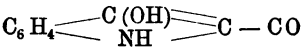
$$C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$$

spaltet.

Das Indoxyl bildet ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel. Durch Oxydationsmittel wird es in Indigblau übergeführt.

Die Indoxylschwefelsäure $C_8H_6NOSO_3H$ entsteht, ausser im Thierkörper, durch Erhitzen des Indoxyls mit Kaliumpyrosulfat (*12*). Sie ist nur in Form ihrer Salze bekannt. Dieselben sind farblos und liefern sowohl beim trockenen Erhitzen, als bei der Oxydation, Indigblau.

Indoxylsäure.



Die Carbonsäure des Indoxyls entsteht in Gestalt ihres Aethyläthers durch Reduktion des o Nitrophenylpropiolsäureesters mit Schwefelammonium (*13*). Durch Verseifen mit Alkali erhält man daraus die Säure. In Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und Kohlensäure. Durch Oxydationsmittel geht sie in Indigblau, durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Indigblausulfosäure über.

Oxindol (*14*, *24*).

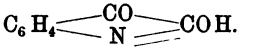
Inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure, ist mit Indoxyl isomer. Entsteht durch Reduktion des Isatins mit Natriumamalgam (*14*), sowie der Acetyl-o Amidomandelsäure mit Jodwasserstoffsäure (*15*). Farblose, bei 120° schmelzende Nadeln. Besitzt sowohl basische als saure Eigenschaften. Bei Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Isatoxim (*24*) über.

Dioxindol.

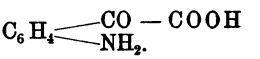
Inneres Anhydrid der o Amidomandelsäure. Entsteht als erstes Produkt durch Reduktion des Isatins mit Zinkstaub (*14*). Farblose, bei 180° schmelzende Prismen. Bei stärkerem Erhitzen giebt es Anilin. Oxydirt sich in wässeriger Lösung zu Isatid und schliesslich zu Isatin. Reduktionsmittel führen es in Oxindol über. Zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter. Das

Acetylderivat geht bei der Einwirkung von Barytwasser in Acetylamidomandelsäure über. Bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

Isatin.



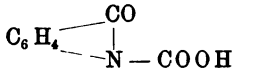
Inneres Anhydrid der o Amidophenylglyoxylsäure:



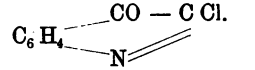
Das Isatin entsteht durch Oxydation von Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure (*16*). Ferner durch Oxydation des Amidooxindols (*17*) und des Carbostyrils (*18*), sowie durch Kochen der o Nitrophenylpropiolsäure (*19*) mit Kalilauge. Weitere Bildungen siehe unten bei: Synthesen des Indigblaus.

Das Isatin bildet gelbrothe, bei 200° schmelzende Prismen, löst sich wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen einbasischen Säure. Andererseits verbindet es sich analog den Ketonen und Aldehyden mit Alkalibisulfiten.

Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Anilin. Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird es in Anthranilcarbonsäure (*20*):



(Kolbe's Isatosäure) (*21*) übergeführt. Phosphorpentachlorid verwandelt es in Isatinchlorid:



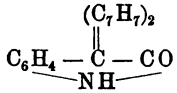
Das Isatin condensirt sich mit Thiophen zu einem blauen Farbstoff (Indophenin). Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Isatin in Isatid $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (*16*) über. Zinkstaub in essigsaurer Lösung bildet Hydroisatin. Durch energischere Reduktionsmittel entsteht Dioxy- und Oxyindol. Durch Chlor und Brom wird es in die entsprechenden Chlor- und Bromderivate umgewandelt. Essigsäureanhydrid bildet Acetylisatin (*15*) (vermuthlich das Acetylderivat

des Pseudoisatins). Isatinchlorid wird durch Reduktion in Indigblau verwandelt. Daneben entsteht zuweilen Indigpurpurin (*22*).

Mit Alkoholradikalen bildet es Ester. Der Methyläther des Isatins verwandelt sich leicht in ein Condensationsprodukt, das Methylisatid: $C_{17}H_{12}N_2O_4$. Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Isatin zu einem Oxim (*25*) $C_8H_6N_2O_2$, welches sich als identisch mit dem Nitrosooxindol von Baeyer und Knop (*14*) erwiesen hat (*24*).

Pseudoisatin: siehe Constitution der Indigogruppe.

Mit Kohlenwasserstoffen (*58*) vermag das Isatin Condensationsprodukte zu bilden. Dieselben entstehen, indem ein Sauerstoff des Isatins durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird. Ihrem Verhalten nach scheinen sie Derivate des Pseudoisatins zu sein, so dass dem Toluolderivat die Formel:

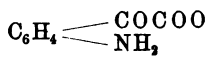


zukommen dürfte. Mit Phenolen und tertiären Basen entstehen ebenfalls Condensationsprodukte. Diese liefern bei der Oxydation Farbstoffe, welche vermuthlich den Triphenylmethanfarbstoffen zuzuzählen sind (*58*).

Dem durch Condensation des Isatins mit Thiophen entstehenden Indophenin kommt die Formel $C_{12}H_7NOS$ zu (*58*).

Indolin siehe: (*62*) (*63*).

Isatinsäure



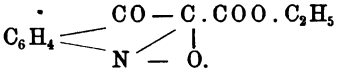
(o Amidophenylglyoxylsäure, o Amidobenzoylameisensäure.)

Beim Erwärmen des Isatins mit starker Alkalilauge entstehen die Salze der Isatinsäure.

Letztere kann durch Zerlegen des isatinsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden (*26*). Synthetisch erhält man sie durch Reduktion der o Nitrophenylglyoxylsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol. Die Säure ist nur in Form ihrer Salze beständig, und zerfällt schon beim Kochen ihrer Lösung in Isatin und Wasser.

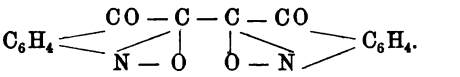
Acetylisatinsäure erhält man durch Behandeln von Acetylisatin mit kalter Alkalilauge (*15*).

Isatogensäureester (*13*, *27*)



Mit dem oNitrophenylpropiolsäureester isomer, entsteht aus diesem durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Gelbe bei 115° schmelzende Nadeln.

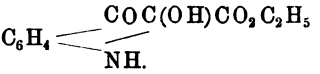
Diisatogen (*27*)



Ensteht durch Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen mit concentrirter Schwefelsäure.

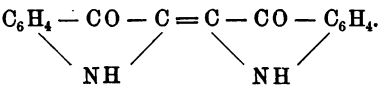
Rothe, nur in Chloroform, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure lösliche Nadeln. Geht durch Reduktionsmittel leicht in Indigblau über.

Indoxanthinsäureäther (*28*)



Entsteht durch Oxydation des Indoxylsäureäthers mit Eisenchlorid. Strohgelbe, bei 107° schmelzende Nadeln, wird durch Alkalien in Anthranilsäure übergeführt. Bildet mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Durch Reduktion wird er in Indoxylsäureäther zurückverwandelt.

Indigblau



Von allen sich vom Indol ableitenden Körpern ist das Indigblau für die Farbstoffindustrie nicht nur der wichtigste, sondern sogar der einzig wichtige.

Das Indigblau kommt in Form eines eigenthümlichen Glucosids, des Indicans, in verschiedenen Pflanzen vor. (Indigofera tinctoria, I. Anil, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria.) Nach Schunk (*29*) besitzt das in Isatis tinctoria enthaltene Indican die Zusammensetzung $C_{26}H_{31}NO_{17}$ und spaltet sich nach dem Schema:

$$2C_{26}H_{31}NO_{17} + 4H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 6\underset{\text{Indiglucin.}}{C_6H_{10}O_6}$$

Ob das Indican aller erwähnten Pflanzen identisch ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Man gewinnt namentlich aus den Indigoferaarten den rohen Indigo, indem man den wässerigen Auszug des Krautes einer Gährung unterwirft. Das Indigblau wird dabei, vermuthlich durch den gleichzeitig gebildeten Zucker, in sein lösliches Reduktionsprodukt, das Indigweiss, übergeführt, und scheidet sich durch spätere Oxydation an der Luft, gemengt mit verschiedenen Verunreinigungen aus. Das so erhaltene Rohprodukt ist das unter dem Namen Indigo bekannte und geschätzte Farbmaterial.

Der Gehalt des Indigo an Indigblau ist sehr verschieden und schwankt zwischen 20 und 90 Procent. Ausser diesem enthält er einige meist noch wenig untersuchte Substanzen: Indigroth, Indigbraun, Indiggelb und Indigleim.

Das Indigblau kommt ferner zuweilen im Harn vor. (Die synthetische Darstellung siehe weiter unten.)

Aus dem Indigo erhält man das Indigblau am leichtesten durch Ueberführung in das lösliche Reduktionsprodukt und Oxydation der Lösung des letzteren an der Luft (*30*) (Indigküpe). Es lässt sich daraus ferner durch Ausziehen mit Anilin oder Chloroform und Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln im reinen Zustande gewinnen. Das Indigblau bildet je nach der Darstellung kupferschimmernde Krystalle oder ein dunkelblaues Pulver. Es ist nicht schmelzbar und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, in Form von kupferglänzenden Nadeln. Der dabei entstehende Dampf besitzt eine purpurrothe Farbe.

Das Indigblau ist in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in Anilin, Chloroform, Nitrobenzol, Phenol, sowie in Paraffin, Petroleum und einigen fetten Oelen. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung die purpurrothe Farbe des Indigdampfes, ein Verhalten, welches gewissermaassen an dasjenige des Jods erinnert.

Die Zusammensetzung des Indigblaus entspricht der einfachsten Formel C_8H_5NO. Die Dampfdichtebestimmung hat jedoch gelehrt, dass ihm das doppelte Molekül, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (*31*), zukommt.

Das Indigblau wird von concentrirter Schwefelsäure zunächst unverändert mit grüner Farbe gelöst. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter Bildung von Sulfosäuren blau (siehe unten).

Bei trockner Destillation liefert es Anilin, beim Schmelzen mit Kali neben diesem Anthranilsäure und Salicylsäure (*16*).

Oxydationsmittel führen es in Isatin über (*16*). Durch Einwirkung von Chlor entstehen zunächst Chlorderivate des Isatins, schliesslich gechlorte Phenole und Chloranil (*16*). Brom wirkt in ähnlicher Weise.

In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe. Vermuthlich wird dabei Indigweiss und Isatinsäure gebildet.

Durch alkalische Reduktionsmittel geht das Indigblau in das um zwei Wasserstoffatome reichere Indigweiss über, welches phenolartige Eigenschaften besitzt und in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

An der Luft oxydirt sich die Indigweisslösung fast augenblicklich unter Abscheidung von unlöslichem Indigblau.

Dieses Verhalten findet einerseits in der Färberei (siehe unten) eine wichtige Verwendung, andrerseits dient es, wie oben erwähnt, dazu, den Farbstoff aus dem Rohmaterial zu isoliren.

Als Reduktionsmittel werden Eisenoxydul, arsenige Säure, Zinnoxydul, hydroschweflige Säure, Zinkstaub und Traubenzucker in Anwendung gebracht.

Dibenzoylindigo (*32*) $C_{16}H_8N_2O_2(C_7H_5O)_2$. Entsteht durch Erhitzen von Indigblau mit Benzoylchlorid.

Diacetylindigblau entsteht durch Oxydation von Diacetylindigweiss. Es löst sich mit rother Farbe in Benzol. Durch Alkalien wird es zu Indigblau verseift.

Chlor- und Bromderivate (*33*) des Indigblaus sind aus den entsprechenden Derivaten des Isatins, sowie des o Nitrobenzaldehyds dargestellt worden (*37*).

Ebenso lässt sich aus Dinitroisatin (*33*) Dinitro- und Diamidoindigo gewinnen. (Vergl. Synthesen des Indigblaus w. u.)

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Das durch Reduktion aus dem Indigblau (s. oben) entstehende Indigweiss ist um zwei Wasserstoffatome reicher als dieses. Während das Indigblau weder sauer noch basisch ist, besitzt das Indigweiss, den Phenolen analog, einen schwachen Säurecharakter. Es ist löslich in Alkalien und wird daraus durch Säuren abgeschieden.

Indigblau geht deshalb bei der Behandlung mit alkalischen Reduktionsmitteln in Lösung. Aus dieser kann durch Kohlensäure das Indigweiss in Form eines seideglänzenden grauweissen Niederschlags gefällt werden (*35*). Es lässt sich nur in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre trocknen und aufbewahren. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigblau. Das Verhalten des Indigweiss lässt darauf schliessen, dass hier die Carbonylsauerstoffe in Hydroxyl verwandelt sind. Aus den Derivaten des Indigblaus (Sulfosäuren etc.) erhält man substituirtes Indigweiss.

Durch Reduktion von Indigblau mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylindigweiss, welches durch Oxydation in Diacetylindigblau übergeht. Dieses liefert bei weiterer reducirender Acetylirung Tetracetylindigweiss (*65*, *66*).

Indigblausulfosäuren: Monosulfosäure (*34*) $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$.

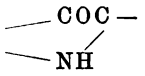
(Phoenicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure.) Entsteht durch Erhitzen des Indigo mit Schwefelsäurehydrat. Purpurrothe Flocken. In reinem Wasser mit blauer Farbe löslich. Unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzlösungen.

Disulfosäure (*34*) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$.

Entsteht bei der Behandlung von Indigo mit rauchender Schwefelsäure. Amorphe, in Wasser lösliche blaue Masse. Die Salze sind in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich, werden aus der Lösung jedoch durch Salze vollständig gefällt. Das Natronsalz findet unter dem Namen „Indigocarmin“ bedeutende technische Verwendung und kommt in Teigform in den Handel. Die Indigblaudisulfosäure fixirt sich nach Art der Säurefarbstoffe auf der thierischen Faser, und der Indigcarmin findet namentlich in der Wollfärberei eine ausgedehnte Verwendung.

Verwendung des Indigos in der Färberei.

Das Indigblau verdankt seine Farbeigenschaften jedenfalls dem Chromophor:



welches mit dem Benzolrest einen geschlossenen Ring bildet. Da es jedoch keine salzbildende Gruppe enthält, ist es kein eigentlicher

Farbstoff, und besitzt schon wegen seiner Unlöslichkeit keine Verwandtschaft zur Faser. Diese wird durch eingeführte Sulfogruppen vermittelt, und der Indigo erhält dadurch den Charakter eines Säurefarbstoffes. Die Hauptanwendung des Indigos basirt jedoch auf seiner Ueberführbarkeit in das alkalilösliche Indigweiss. Die Küpenfärberei, wie man das auf diesem Process beruhende Färbeverfahren nennt, ist schon seit ältesten Zeiten bekannt, und es sind wohl schon die meisten in alkalischer Lösung wirksamen Reduktionsmittel zur Darstellung der Indigküpe angewandt worden. Man benutzt in der Technik: Ferrosulfat, Zinnchlorür, Traubenzucker, arsenige Säure, Zinkstaub und Natriumhydrosulfit.

Diese Ingredienzien werden unter Zusatz von Kalk- oder Sodalösung mit dem möglichst fein zertheilten Indigo in Wasser suspendirt, wobei natürlich Eisenvitriol und Zinnchlorür in die entsprechenden Metallhydroxyde umgewandelt werden. Das Indigblau verwandelt sich nach einiger Zeit in Indigweiss, welches in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Indigküpe wird sowohl zum Färben der Baumwolle als auch der Wolle benutzt.

Die Wolle sowohl als die Baumwolle scheinen eine gewisse Verwandtschaft zum Indigweiss zu besitzen und dieses aus der Lösung anzuziehen. In allen Fällen wird durch Oxydation an der Luft das Indigweiss in Indigblau übergeführt. Für den Kattundruck ist der Indigo im Allgemeinen weniger verwendbar. Bis vor Kurzem hat man Kattune stets mit Indigküpe gefärbt und den Farbstoff durch Bedrucken mit Aetzmitteln (Enlevage) von denjenigen Stellen entfernt, welche weiss bleiben sollten. Erst vor wenigen Jahren hat sich ein wirkliches Druckverfahren für Indigblau Eingang verschafft:

Man druckt auf die mit einer Traubenzuckerlösung getränkten Kattune Indigo auf, welcher vorher mit concentrirter Natronlauge angeschlemmt wurde. Bei dem darauf folgenden Dämpfen wird Indigweiss gebildet, welches in die Faser eindringt und durch Oxydation an der Luft schliesslich in festhaftendes Indigblau übergeht.

Auf die Schwierigkeiten, welche der Verwendung des Indigblaus beim Kattundruck entgegenstanden, hatte die künstliche Darstellung desselben hauptsächlich ihre Hoffnung gesetzt. Wird o-Nitrophenylpropiolsäure mit Traubenzucker, oder besser mit xanthogensauren Salzen und Alkali gemischt und aufgedruckt, so entwickelt sich beim Trocknen und nachherigen Dämpfen Indigblau auf der Faser.

Die Orthonitrophenylpropiolsäure scheint aber auch in dieser Richtung dem natürlichen Indigo keine bedeutende Concurrenz zu machen, und so interessant die Synthese des Indigos vom wissenschaftlichen Standpunkt ist, so wenig hat sie sich bisher in der Praxis als folgenreich erwiesen.

Neuerdings hat zur Erzeugung von Indigo auf der Faser, unter dem Namen Indigosalz, die Bisulfitverbindung des Orthonitrophenylmilchsäure-Methylketons, (aus oNitrobenzaldehyd und Aceton dargestellt, s. w. unten), wie es scheint mit einigem Erfolg, Verwendung gefunden. Dieser Körper geht aufgedruckt durch Dämpfen in Indigblau über.

Indigocarmin wird fast ausschliesslich in der Wollenfärberei angewandt. Die Wolle wird meist mit Alaun angebeizt und im schwefelsauren Bade ausgefärbt.

Die erhaltene Färbung ist schöner, aber weniger echt als die in der Küpe erhaltene, und wird hauptsächlich als Grund für Mischfarben benutzt.

Indigodicarbonsäure (*36*) $C_{16}H_8N_2O_2(COOH)_2$.

Dieselbe entsteht durch Behandlung von Nitroterephtalaldehydsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} COH & 1 \\ COOH & 4 \\ NO_2 & 2 \end{cases}$$

mit Aceton und Natronlauge, sowie durch Einwirkung von Alkali und Traubenzucker auf oNitrophenylpropiolcarbonsäure. Blauer, in Chloroform unlöslicher Niederschlag. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt.

Indoin (*13*) $C_{20}H_{20}N_4O_5$.

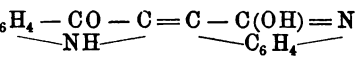
Entsteht durch Reduktion von oNitrophenylpropiolsäure in schwefelsaurer Lösung mit Eisenvitriol. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich und unterscheidet sich von diesem durch folgende Reaktionen: Es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe (Indigo mit grüner!) und lässt sich schwierig in eine Sulfosäure überführen. Es löst sich ferner leicht in kaltem Anilin und in wässeriger Schwefligsäure mit blauer Farbe.

Indigpurpurin $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Dem Indigblau isomer, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Indigblaus aus Isatinchlorid (*22*, *38*).

Es ist dem Indigblau ähnlich, sublimirt leichter als dieses in feinen röthlichen Nadeln, ist jedoch mit rother Farbe in Alkohol löslich. In Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, giebt es eine rothe Flüssigkeit.

Indirubin (*13*, *60*).



Indogenid des Isatins, ist ebenfalls dem Indigblau isomer. Man erhält es durch Vermischen wässeriger Lösungen von Indoxyl und Isatin unter Zusatz von etwas Sodalösung. Das Indirubin bildet ein braunrothes Pulver. In Alkohol löst es sich mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit grauschwarzer Farbe. Letztere Lösung wird beim Erhitzen unter Bildung einer Sulfosäure violett. Durch Reduktionsmittel geht es zunächst in eine Küpe über, schliesslich wird es in Indileucin, $C_{16}H_{12}N_2O$, übergeführt.

Ob Indigpurpurin und Indirubin identisch oder von einander verschieden sind, ist aus den vorliegenden Angaben nicht recht ersichtlich.

Indigroth.

Dieser im rohen Indigo enthaltene Körper ist ebenfalls dem Indigblau isomer. In welchen Beziehungen er zu den beiden zuletzt beschriebenen Körpern steht, ist ungewiss. Nach Baeyer ist er nicht identisch mit Indigpurpurin. Schunk beschreibt unter dem Namen Indirubin einen von ihm aus Indican dargestellten Körper und betrachtet denselben als identisch mit Indigpurpurin (*61*).

Synthesen des Indigblaus.

Nachdem Baeyer und Knop (*14*) 1865—1866 das Indigblau successive in Dioxyindol, Oxyindol und Indol übergeführt hatten, gelang es Baeyer und Emmerling (*5*) 1869, das Indol synthetisch durch Schmelzen der Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile darzustellen. Sie wandten damals ein Gemenge von Ortho- und Paranitrozimmtsäure an, ohne zu wissen, dass es nur die Orthosäure ist, welche Indol liefert (*38*). 1870 beobachteten dieselben Che-

miker die Rückbildung von Indigblau bei der Behandlung von Isatin mit einem Gemisch von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid.

In demselben Jahre erhielten Engler (*39*) und Emmerling durch Erhitzen von nitrirtem Acetophenon mit Natronkalk und Zinkstaub kleine Mengen von Indigblau, konnten jedoch später die Bedingungen, unter denen sie den Farbstoff erhalten hatten, nicht wiederfinden.

Die erste sichere künstliche Darstellung des Indigblaus rührt von Nencki her. Derselbe erhielt es durch Oxydation von Indol mit Ozon (*40*). Indol hatte er schon früher aus Eiweisskörpern mit Hilfe des Pankreasferments dargestellt (*2, 40*).

1877 erhielten Baeyer und Caro (*6*) das Indol beim Durchleiten verschiedener aromatischer Amine, namentlich von Diäthylorthotoluidin, durch glühende Röhren.

1878 wurde durch die Arbeiten von Baeyer (*17*) und Suida (*15*) das Oxindol als inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure erkannt und aus letzterer synthetisch dargestellt.

Noch in demselben Jahre erhielt Baeyer (*17*) aus dem Oxindol das Isatin. Aus der Nitrosoverbindung des Oxindols lässt sich durch Reduktion die Amidoverbindung darstellen, welche durch Oxydationsmittel oder durch salpetrige Säure in Isatin übergeführt wird.

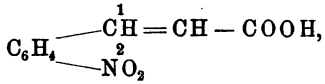
Da das Isatin schon früher in Indigblau übergeführt worden war, ist mit der Bildung des ersteren aus o Amidophenylessigsäure eine neue Indigosynthese vervollständigt. Gleichzeitig verbesserte Baeyer (*17*) das Umwandlungsverfahren des Isatins in Indigblau dadurch, dass er das erstere zunächst durch Phosphorchlorid in Isatinchlorid überführte, welch letzteres bei der Reduktion Indigblau giebt. Daneben entsteht gleichzeitig Indigpurpurin.

1879 stellten Claisen (*26*) und Shadwell das Isatin künstlich dar. Aus Orthonitrobenzoylchlorid und Cyansilber erhielten sie o Nitrobenzoylcyanid, welches beim Verseifen mit Salzsäure und nachfolgender Behandlung mit Alkali in o Nitrophenylglyoxylsäure übergeführt wird.

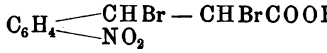
Reducirt man letztere in alkalischer Lösung, so wird ein Salz der Isatinsäure (o Amidophenylglyoxylsäure) gebildet, aus welchem durch Säuren das Isatin abgeschieden werden kann. Diese Thatsache repräsentirt eine weitere Synthese des Indigos.

1880 gelang es Baeyer (*19, 41*) das Indigblau auf verschiedenen Wegen aus der Zimmtsäure zu erhalten.

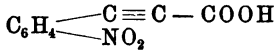
I. o Nitrozimmtsäure.



vereinigt sich mit Brom zu oNitrodibromhydrozimmtsäure:



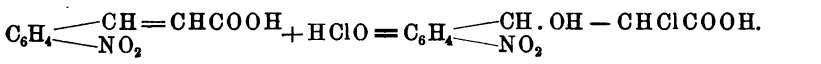
Durch vorsichtige Behandlung mit Alkalien geht letztere unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in die ungesättigte oNitrophenylpropiolsäure:



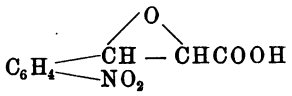
über. (Vergl. (*42*).)

oNitrophenylpropiolsäure geht beim Kochen mit Alkalilauge unter Abspaltung von CO_2 in Isatin, durch alkalische Reduktionsmittel (wie alkalische Traubenzuckerlösung, xanthogensaure Salze) in Indigblau über.

II. Behandelt (*41*) man oNitrozimmtsäure in alkalischer Lösung mit Chlor, so entsteht oNitrophenylchlormilchsäure:



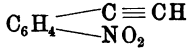
Letztere geht durch Behandlung mit Alkalien in oNitrophenyloxyacrylsäure:



über.

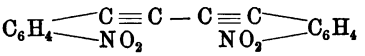
Diese Säure zersetzt sich beim Erhitzen, für sich, sowie in Phenol oder Eisessig gelöst, unter Bildung von Indigblau.

III. Die oNitrophenylpropiolsäure (*42*) wird durch Kochen mit Wasser in oNitrophenylacetylen:



übergeführt.

Die Kupferverbindung des letzteren lässt sich durch Oxydation mit Ferricyankalium in Dinitrodiphenyldiacetylen:



umwandeln.

Durch rauchende Schwefelsäure geht letzteres in das isomere Diisatogen über, welches bei der Reduktion Indigblau liefert (*42*).

IV. 1882 erfolgte die Darstellung des Indigblaus aus dem o Nitrobenzaldehyd (*2*).

Löst man o Nitrobenzaldehyd in viel Aceton und fügt überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen reichlich Indigblau ab. Das Aceton kann auch durch Acetaldehyd oder Brenztraubensäure ersetzt werden.

Baeyer (*44*) hat die hier stattfindenden Reaktionen näher studirt. Bei der Einwirkung von Aceton auf o Nitrobenzaldehyd entsteht zunächst ein Zwischenprodukt von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_4$ (vermuthlich o Nitrophenylmilchsäuremethylketon). Dieser Körper wird bei der Einwirkung von Alkalien nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_{11}NO_4 + 2H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O$$

in Indigblau und Essigsäure umgewandelt.

o Nitrobenzaldehyd (*45*) bildet mit Acetaldehyd zunächst den Aldehyd der o Nitrophenylmilchsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH)CH_2COH,\\NO_2\end{cases}$$

welcher durch Behandlung mit Alkali in Indigblau und Ameisensäure übergeht.

Durch Brenztraubensäure (*44*) wird der o Nitrobenzaldehyd zunächst in o Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CHCOCOOH\\NO_2\end{cases}$$

umgewandelt. Man erhält letztere am leichtesten durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch beider Componenten.

Unter dem Einfluss von Alkalien zerfällt die o Nitrocinnamylameisensäure in Indigblau und Oxalsäure.

Auf einem ziemlich analogen Weg stellten Meister, Lucius und Brüning (*46*) Indigblau dar. Das von Claisen (*47*) durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton erhaltene Benzylidenaceton (Cinnamylmethylketon), $C_6H_5CH=CH-COCH_3$, geht beim Nitriren in ein Para- und Ortho-Mononitroderivat über. Letzteres liefert bei der Behandlung mit Alkalien Indigblau.

Aus o Nitro-m Tolualdehyd (*48*) wurde ein homologes Indigblau erhalten, aus gechlorten o Nitroaldehyden entstehen Chlorderivate des letzteren (*37*).

Ein anderes Verfahren zur Darstellung des Indigblaus nimmt das o Amidoacetophenon zum Ausgangsmaterial. Letzteres wird in die Monacetylverbindung übergeführt. Dieser Körper fixirt schon in der Kälte Brom. Löst man das entstehende Bromderivat in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein krystallinischer Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalilauge und Luft in Indigblau übergeht.

Wie aus dem o Amidoacetophenon, kann auch aus dem o Amidophenylacetylen auf einem ganz analogen Wege Indigblau erhalten werden.

Gevekoht (*50*) erhielt Indigblau durch Einwirkung von Schwefelammonium auf in der Methylgruppe gebromtes o Nitroacetophenon.

Nach Untersuchungen von Baeyer (*51*) und Bloem tritt beim Bromiren des Acetyl-o Amidoacetophenons das Brom in die Methylgruppe. Gleichzeitig im Kern gebromte Derivate erzeugen bromirtes Indigblau. Körper, bei denen das Brom nur im Benzolkern steht, sind zur Indigobildung unfähig. Bei der Ueberführung in Indigblau scheint Indoxyl als Zwischenprodukt aufzutreten.

P. Meyer (*52*) stellte im Benzolkern substituirte Isatine und aus diesen nach bekannten Methoden substituirtes Indigblau dar.

Sein Verfahren beruht auf der Beobachtung, das Dichloressigsäure mit Monaminen mit besetzten Parastellen schliesslich substituirte Isatine bildet.

Auf pToluidin reagirt Dichloressigsäure zunächst unter Bildung von pMethylisatin —pToluylimid, $C_{16}H_{16}N_2O$, welches sich durch Kochen mit Säuren in Paratoluidin und Methylisatin, $C_9H_7NO_2$, spaltet.

Nach Heumann (*67*) entsteht Indigblau reichlich bei der Behandlung von Phenylglycocoll, $C_6H_5 - NHCH_2COOH$, mit schmelzendem Alkali. Ebenso reagirt die Orthocarbonsäure des Phenylglycocolls (*69*). Beim Behandeln des ersteren Körpers mit sehr starker, rauchender Schwefelsäure wird Indigblaudisulfosäure gebildet (*70*). Auch diese Methoden scheinen, trotz ihrer Einfachheit, keine praktische Verwerthung gefunden zu haben.

Phenylglycocoll bildet sich leicht bei der Einwirkung von Anilin auf Monochloressigsäure. Letztere bildet mit Anthranilsäure (o Amidobenzoësäure) die Phenylglycocollcarbonsäure. Aus alkylirtem Phenylglycocoll entstehen Alkylderivate des Indigblaus (*68*). In der Alkalischmelze scheint das Phenylglycocoll zunächst in Indoxyl, seine

Carbonsäure in Indoxylcarbonsäure überzugehen, welche sich beide in alkalischer Lösung an der Luft zu Indigblau oxydiren. Leider ist die aus Phenylglycocoll erhaltene Ausbeute wenig befriedigend. Die Carbonsäure ergiebt zwar bessere Resultate, aber der erhaltene Indigo kann wegen des hohen Preises der Anthranilsäure mit dem Naturprodukt nicht concurriren. Flimm erhielt Indigblau durch Schmelzen von Bromacetanilid mit Alkalihydrat (*71*).

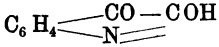
Constitution der Indiggruppe.

Für das Indol stellte Baeyer auf Grund seiner Synthese aus o Nitrozimmtsäure die Formel:

auf, welche auch heute noch die allgemein angenommene ist.

Bereits im Jahre 1869 (*35*) sprach Kekulé die Ansicht aus, dass Isatin ein inneres Anhydrid der Orthoamidophenylglyoxylsäure sei, und ertheilte ihm die Formel:

Die Auffassung der Isatinsäure als Orthoamidophenylglyoxylsäure, und des Isatins als sein inneres Anhydrid bestätigten Claisen und Shadwell (*26*) durch eine direkte Synthese desselben (s. oben). Gleichwohl deuten verschiedene von Baeyer beobachtete Thatsachen darauf hin, dass das Isatin ein Hydroxyl enthält und ihm die Constitution:



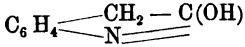
zukommt.

Das Oxindol wurde durch Baeyer's Synthese als ein inneres Anhydrid der o Amidophenylessigsäure erkannt, und ihm daraufhin die Formel:

ertheilt.

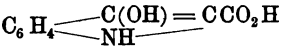
Die Reduktion des Isatins zu Dioxindol und Oxindol lässt jedoch fast darauf schliessen, dass letzteren Körpern die nachstehenden Formeln zukommen:

Dioxindol

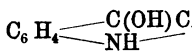


Oxindol.

Im Indoxyl kann auf Grund seiner Bildung aus der Indoxylsäure:



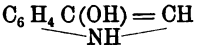
die Hydroxylgruppe nur an dem Kohlenstoff stehen, welcher direkt an Benzol gebunden ist. Seine Constitution entspricht der Formel:



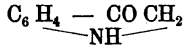
Eine Reihe von Thatsachen macht es wahrscheinlich, dass Isatin, Indoxylsäure und Indoxyl in je zwei isomeren Modificationen vorkommen, von denen die eine nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Substitutionsprodukte (z. B. Ester) existiren kann. Baeyer nennt diese Formen labile oder Pseudoformen. Er stellt für dieselben folgende Formeln auf:

Isatin

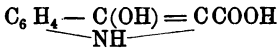
Pseudoisatin



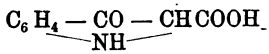
Indoxyl



Pseudoindoxyl

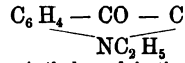


Indoxylsäure

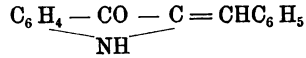


Pseudoindoxylsäure.

Diese Pseudoformen werden stabil, wenn Wasserstoff in ihnen durch gewisse Radikale ersetzt wird, und zwar genügen für das Pseudoisatin einwerthige Gruppen, während im Pseudoindoxyl eine zweiwerthige Grnppe die beiden an einem Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome vertreten muss. Man erhält auf diese Weise z. B.:



Aethylpseudoisatin



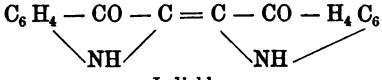
Benzylidenpseudoindoxyl.

Der im Pseudoindoxyl enthaltene zweiwerthige Rest

ist namentlich dadurch von Interesse, dass er nach allen bis jetzt vorliegenden Thatsachen im Indigblau enthalten sein muss. Baeyer bezeichnet diesen Rest als Indogengruppe und nennt Körper, in welchen letztere ein Sauerstoffatom vertritt, Indogenide. Das oben angeführte Benzylidenpseudoindoxyl muss z. B. als Indogenid des

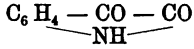
Bittermandelöls aufgefasst werden, man erhält es durch Erhitzen von Indoxylsäure mit Benzaldehyd unter Kohlensäureabspaltung.

Das Indigblau selbst muss als eine Verbindung zweier Indogengruppen angesehen werden, und ihm kommt daher die nachfolgende Constitution zu:



Indigblau.

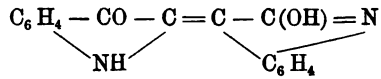
Das Indigblau kann ebenso als Indogenid des Pseudoisatins:



aufgefasst werden.

Hier vertritt die Indogengruppe ein Sauerstoffatom des letzteren.

Das Indirubin repräsentirt in ähnlicher Weise das Indogenid des Isatins:



Indirubin.

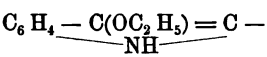
Letzteres entsteht durch Einwirkung von Isatin auf Indoxyl, bei welchem eine Umlagerung in Pseudoindoxyl angenommen werden muss.

Zu den erwähnten Schlüssen gelangt Baeyer hauptsächlich durch die nachfolgenden Thatsachen (*55*):

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Indoxyl entsteht ein Körper, welcher als Nitrosamin des Indoxyls:

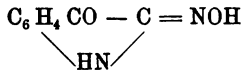
aufgefasst werden muss. Bei der Reduktion geht er (durch Indoxyl) in Indigblau über. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure (*56*) entsteht eine isomere Verbindung, welche den Charakter der Isonitrosoverbindungen besitzt. Dieselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation Isatin.

Da bei der Bildung der Substanz aus der Aethylindoxylsäure:



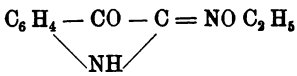
zwei einwerthige Gruppen von verschiedener Kohlenstoffanzahl abgespalten werden und die Isonitrosogruppe stets zweiwerthig an einem Kohlenstoff gebunden ist, wird hier eine molekulare Umlagerung wahrscheinlich.

Der Uebergang des Körpers in Isatin lässt den Körper als Pseudoisatoxim oder Isonitroso-Pseudoindoxyl:

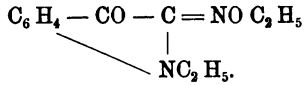


erkennen.

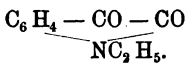
Diese Ansicht wird durch das Verhalten der Aethylester dieser Substanz bestätigt (*55*). Durch Aethylirung geht dieselbe zunächst in den Monoäthyläther über. Die Thatsache, dass dieser ebenfalls Isatin liefert, schliesst eine Substitution in der Imidogruppe aus. Die Beständigkeit des Körpers gegen Salzsäure lässt darauf schliessen, dass die Aethylgruppe sich nicht am Hydroxyl befindet, ebensowenig kann sie sich direkt am Kohlenstoff befinden, da der Körper alsdann kein Isatin liefern würde. Die Constitution des Körpers findet demnach in der Formel:



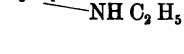
ihren Ausdruck. Der Körper muss als Pseudoisatin-Aethyl-αOxim bezeichnet werden. Durch weiteres Aethyliren entsteht daraus der Diäthyläther:



Derselbe liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation kein Isatin, sondern das dem Aethylisatin isomere Aethyl-Pseudoisatin:

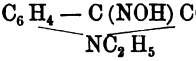


Vom Aethylisatin unterscheidet sich dieses durch seine schwierige Verseifbarkeit. Durch Alkalien wird es in Aethylisatinsäure:



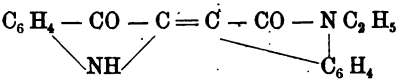
übergeführt.

Durch Hydroxylamin geht das Aethylpseudoisatin in das βOxim:



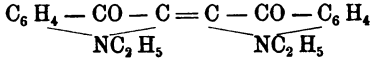
über.

Mit Indoxyl verbindet es sich zu dem Indogenid:

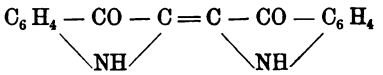


Der Diäthyläther des Pseudoisatin-αOxims kann durch gelinde Reduktionsmittel in Diäthylindigblau übergeführt werden, ebenso wie das Pseudoisatoxim unter denselben Umständen Indigblau liefert.

Da hier die äthylirte Isonitrosogruppe völlig abgespalten wird und das am Stickstoff befindliche Aethyl verbleibt, so muss, wenn die oben angeführte Constitution des Aethylpseudoisatin-αAethyloxims richtig ist, dem Diäthylindigblau die Formel:



dem Indigblau die Formel:

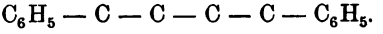


zukommen.

Baeyer fasst die Thatsachen, welche ihn zu dieser Constitutionsformel führen, in folgenden Sätzen zusammen:

1. Der Indigo enthält die Imidgruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:



3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächststehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β Kohlenstoff des Pseudoisatins.

CHEM. BLDG. U. C

XII. Farbstoffe unbekannter Constitution.

In Nachstehendem sind diejenigen Farbstoffe zusammengestellt, welche sich in oben vorgenommene chemische Gruppirung nicht einreihen lassen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, finden sich unter den bisher beschriebenen Farbstoffen allerdings noch sehr viele, deren Constitution fast ebensowenig aufgeklärt ist, als die der nachstehenden.

Dieselben sind aber fast ausschliesslich Produkte der chemischen Synthese, welche immerhin gewisse Schlüsse auf ihre Beziehungen zu bekannten Körpern zulässt.

Leider ist die Rubrik der „Farbstoffe unbekannter Constitution“ noch eine sehr grosse, denn sie umfasst den bei weitem grössten Theil der im Thier- und Pflanzenreich gebildeten, sogenannten natürlichen Farbstoffe!

Da die letzteren ausserordentlich zahlreich sind, so konnten hier nur diejenigen berücksichtigt werden, welche entweder in chemischer Hinsicht, oder vom Standpunkt der Färbereipraxis Interesse beanspruchen.

Obwohl die künstlich dargestellten Farbstoffe die in der Natur vorkommenden immer mehr zurückdrängen, behauptet eine grosse Zahl derselben in der Farbenindustrie noch immer ihren Platz, viele derselben sind geradezu unentbehrlich und haben bisher noch nicht durch synthetische Produkte ersetzt werden können.

Die Hauptbedeutung eines grossen Theils der natürlichen Farbstoffe beruht auf ihrer Eigenschaft, mit metallischen Beizen sich zu festhaftenden Lacken zu vereinigen. Sie sind, analog dem Alizarin, Beizenfarbstoffe.

Einige derselben, wie das Hämatoxylin, Brasilin und Brasileïn, stehen möglicherweise zu den Chinonen in naher Beziehung, andere,

wie Quercetin und Morin, scheinen wieder den Xanthonen anzugehören.

Verschiedene dieser Körper sind Glucoside, welche sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zuckerarten und in andere Körper spalten, denen letzteren dann ebenfalls Farbstoffnatur zukommt.

Einige in der Natur vorkommende Farbstoffe, wie das Curcumin, Bixin und Carthamin, besitzen die Eigenschaft, sich in ähnlicher Weise wie die Tetrazofarbstoffe auf ungebeizter Baumwolle zu fixiren.

Canarin (*99*, *100*, *101*).

Durch Behandlung von Rhodankalium mit chlorsaurem Kali bei Gegenwart von Salzsäure stellten Prochoroff und Müller (*13*) einen Körper dar, den sie „Canarin" nannten.

Sehr wahrscheinlich ist diese Substanz identisch mit dem von Liebig (*16*) entdeckten Pseudo- oder Persulfocyan $C_3N_3HS_3$, obwohl diese Identität von Müller bestritten wird.

Das Canarin bildet ein gelbes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, es löst sich leicht in freien und kohlensauren Alkalien, sogar in Boraxlösung.

Die Anwendung des Canarins in der Färberei beruht auf der Thatsache, dass die alkalische Lösung desselben direkt ungebeizte Baumwolle anfärbt. Die erhaltenen Färbungen sind je nach der Concentration der Lösung hellgelb oder orangegelb. Sie sind ausserordentlich beständig, sowohl gegen Seife als gegen Licht. Im Vergleich zu den übrigen künstlichen Farbstoffen ist die Farbstärke des Körpers eine geringe.

Das auf der Pflanzenfaser fixirte Canarin zeigt gegen basische Farbstoffe das Verhalten einer Beize. In dieser Hinsicht stellt sich der Köper den Baumwolle färbenden Azofarbstoffen, sowie dem Cachou de Laval (siehe unten) zur Seite.

Murexid (*102*, *103*, *104*, *105*).

Das Murexid, das saure Ammoniaksalz der im freien Zustande nicht existirenden Purpursäure, ist insofern von historischer Bedeutung, als es nebst der Pikrinsäure jedenfalls der älteste in der Farbentechnik zur Verwendung gekommene künstliche Farbstoff ist. Seine Anwendung datirt vom Jahr 1853.

Das Murexid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin, wie man es durch Verdampfen einer Lösung von Harnsäure in concentrirter Salpetersäure erhält.

Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Alloxantin in Ammoniakgas, sowie beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd.

Es bildet vierseitige Prismen, welche einen grünen Flächenschimmer zeigen, und im durchfallenden Lichte roth erscheinen.

Die Zusammensetzung des Murexids entspricht der Formel $C_8H_4N_5O_6 . NH_4$. Durch doppelte Umsetzung mit Kaliumnitrat erhält man daraus das Kaliumsalz: $C_8H_4N_5O_6K$.

Die mit Calcium, Baryum, Zinn und Quecksilber erhaltenen Verbindungen sind mehr oder weniger schwer lösliche, rothe oder violette Niederschläge.

Das Murexid löst sich in Wasser mit schön purpurrother Farbe, welche durch überschüssige Kalilauge in blauviolett übergeführt wird. Durch Mineralsäuren wird die Purpursäure in Freiheit gesetzt, welche sofort in Uramil und Alloxan zerfällt, es tritt daher Entfärbung ein.

Die Anwendung des Murexids in der Färberei basirte auf seiner Eigenschaft, mit Zinn-, Blei-, Quecksilber- und andern Metalloxyden schön gefärbte Lacke zu bilden. Namentlich ist der Quecksilberlack in dieser Hinsicht ausgezeichnet.

Es findet gegenwärtig keine Verwendung mehr.

Hämatoxylin (*1*, *2*, *3*, *13*).

$C_{16}H_{14}O_6$.

Das Hämatoxylin ist im Blauholz oder Campecheholz, dem Kernholz von Hämatoxylon campechianum enthalten. Obwohl es an und für sich kaum den Farbstoffen zuzuzählen ist, bildet es doch den einzig für die Färberei wichtigen Bestandtheil dieses Holzes, weil es durch Oxydation leicht in das stark gefärbte Hämateïn (*2*) übergeht. Man gewinnt das Hämatoxylin durch Extraktion des Blauholzes mit wasserhaltigem Aether, und Mischen des Verdunstungsrückstandes mit Wasser (*3*). Die sich ausscheidenden Krystalle werden aus Wasser, zweckmässig unter Zusatz von Ammoniumbisulfit umkrystallisirt.

Das Hämatoxylin krystallisirt mit $3H_2O$ in farblosen tetragonalen

Säulen (*4*) oder mit $1H_2O$ in rhombischen Krystallen. Es ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt einen süssen Geschmack und schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts (*3*).

In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe. Die Lösung färbt sich unter Bildung von Hämateïn schnell blauviolett, später braun. Chromsäure, Eisenchlorid, sowie Vanadsäure bilden höhere Oxydationsprodukte, deren Metalllacke eine schwarze Farbe besitzen. Beim Schmelzen mit Kali bildet es Pyrogallol, ebenso bei trockner Destillation; im letztern Fall neben Resorcin.

Brom in essigsaurer Lösung bildet ein Dibromhämatoxylin, Essigsäureanhydrid ein Hexaacetylderivat (*5*), welches bei der Behandlung mit Brom vier Bromatome aufnimmt. Bei vorsichtiger Bromirung entsteht ein Monobromderivat (*6*) (s. auch *13*). Salpetersäure führt das Hämatoxylin zunächst in Hämateïn, schliesslich in Oxalsäure über.

Hämateïn (*2*, *3*, *7*).

$C_{16}H_{12}O_6$.

Entsteht bei vorsichtiger Behandlung des Hämatoxylins mit Salpetersäure (*5*), sowie durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die alkalische Lösung desselben (*2*, *3*). Man erhält es am leichtesten durch Stehenlassen einer mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung an der Luft.

Es bildet dunkelgrüne metallglänzende im durchfallenden Lichte rothe Massen, welche sich zu einem violetten Pulver zerreiben lassen oder kleine rothe Krystalle (*5*). In heissem Wasser löst es sich schwierig mit gelbbrauner Farbe, ebenso in Alkohol und Aether. Von Alkalien wird es mit blauvioletter Farbe aufgenommen. Die Ammoniakverbindung $C_{16}H_{12}O_6 2NH_3$ ist schwer löslich und verliert beim Erhitzen Ammoniak (*3*). Durch Kochen mit wässriger schwefliger Säure wird das Hämateïn in Hämatoxylin zurückverwandelt.

Das Hämateïn verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen Verbindungen, welche durch Wasser von höherer Temperatur wieder gespalten werden (*8*).

In der Färberei und Druckerei kommen Hämatoxylin und Hämateïn nur in Gestalt des Blauholzextraktes oder Dekoktes zur Verwendung.

Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, welche offenbar von dem durch Oxydation an der Luft erzeugten Thonerdelack des Hämateïns herrührt. Kupfersalze erzeugen ein dunkles Blau, Eisensalze und Chromsäure dagegen ein tiefes Schwarz.

In der Färberei und Druckerei mit Blauholz werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewandt. Man fixirt z. B. auf Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren.

Die durch Eisen oder Chromsäure erzeugten Verbindungen sind jedenfalls Metalllacke höherer Oxydationsprodukte, deren Natur bis jetzt noch wenig bekannt ist.

Das Blauholz findet eine starke Verwendung, sowohl in der Baumwoll- als in der Wollenindustrie. Für Wolle wird es namentlich in Verbindung mit Chromsäure oder Eisen zum Schwarzfärben angewandt.

Die Wolle wird meist in einem Bade von Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure angesotten, und in Blauholzkochung oder Extraktlösung ausgefärbt.

Baumwolle wird zur Schwarzfärberei abwechselnd in ein Blauholzbad und in eine Bichromatlösung gebracht.

Für die Erzeugung eines tiefen, vom Violettstich freien Schwarz ist in allen Fällen der Zusatz von Gelbholz oder ähnlichen gelben Farbstoffen nothwendig.

Unter dem Namen „Indigoersatz“ kommt gegenwärtig ein Gemisch von Blauholzextrakt und Chromacetat in den Handel, welches sowohl in der Wollfärberei als im Zeugdruck Verwendung findet.

MIM KAEN MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Brasilin (*1, 9, 10*).

$C_{16}H_{14}O_5$.

Das Brasilin findet sich im Fernambukholz, dem Holz von Caesalpinia brasiliensis Siv. und Caesalpinia echinata Lam., ferner im Sappanholz von Caesalpinia Sappan L. und bildet, mitsammt dem daraus entstehenden Brasileïn, den färbenden Bestandtheil dieser Hölzer.

Aus dem technisch gewonnenen Rothholzextrakt scheidet sich häufig das Brasilin in Form von Krystallkrusten aus, welche das vortheilhafteste Material für die Reindarstellung des Körpers bilden.

Diese Krusten enthalten Brasilin gemischt mit der Kalkverbindung desselben (*9*). Man erhält das Brasilin daraus, indem man das Rohprodukt mit sehr verdünntem Alkohol unter Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure auskocht, und die Lösung krystallisiren lässt.

Das Brasilin krystallisirt aus Wasser, je nach der Concentration der Lösung in klaren, bernsteingelben, anscheinend rhombischen Krystallen mit $1H_2O$ oder in farblosen Nadeln (*10*) mit $1^1/_2$ H_2O. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Alkalien lösen es mit carminrother Farbe. Durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie färbt sich jedoch an der Luft schnell wieder roth. Bei trockner Destillation liefert es reichlich Resorcin (*9*). Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Styphninsäure, durch Kaliumchlorat und Salzsäure Isotrichlorglycerinsäure (*12*).

Aus wässriger Brasilinlösung fällt Bleizucker farblose, feine, sich allmählig roth färbende Nadeln von Brasilinblei: $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.

Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen das Brasilin in das amorphe Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$ und schliesslich in den gleichfalls amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_3$ über (*15*).

Das Brasinol liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ oder $C_{16}H_{16}$ (*15*).

Tetracetylbrasilin (*11*) $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$ und Triacetylbrasilin entstehen durch Behandeln von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (*14*).

Dibrom und Dichlorbrasilin entstehen bei vorsichtiger Behandlung des Brasilins mit Chlor und Brom (*11*, *13*). Farblose bei 150° schmelzende Nadeln.

Das Brasilin findet in Form von Rothholzextrakt oder Rothholzabkochung eine ausgedehnte Anwendung in der Farbentechnik. Es fixirt sich auf der Faser nur in Form seiner Lacke und wird sowohl in der Wollen- als in der Baumwollfärberei angewendet. Auf Alaunbeize erzeugt es Nuancen, welche denen des Alizarinlacks ähnlich sind, diesen aber an Schönheit und Solidität nachstehen. Der Zinnlack ist lebhafter gefärbt. Auf Wolle, welche vorher mit Kaliumbichromat gebeizt war, erzeugt das Rothholz ein schönes Braun.

Brasileïn (*11*, *12*, *7*).

$C_{16}H_{12}O_5$.

Das Brasileïn steht zum Brasilin in ähnlichen Beziehungen wie das Hämateïn zum Hämatoxylin. Es entsteht aus dem Brasilin durch Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft, ferner durch

Einwirkung von alkoholischer (*11*) Jodlösung, sowie von salpetriger Säure auf dasselbe.

Das Brasileïn bildet graue silberglänzende Blättchen, welche sich schwierig in Wasser, leicht mit purpurrother Farbe in Alkalien lösen. Aehnlich dem Hämateïn verbindet es sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu eigenthümlichen, leicht spaltbaren Verbindungen (*8*).

Es fixirt sich, ähnlich dem Brasilin, auf der mit Thonerde gebeizten Zeugfaser, übertrifft dasselbe jedoch an Färbevermögen.

Morin (*1*, *16*, *15*).

$$C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_8O_5 + H_2O.$$

Das Morin bildet den färbenden Bestandtheil des unter dem Namen „Gelbholz“ in den Handel kommenden Holzes von Morus tinctoria Jacq. oder Maclura tinctoria Nettel.

Man erhält es am besten durch Auskochen des Holzes mit Wasser und Zerlegen der beim Erkalten auskrystallisirenden Kalkverbindung mit Salzsäure (*17*).

Aus Alkohol krystallisirt das Morin in langen gelblichen Nadeln, welche schwierig in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind. Alkalien lösen es leicht mit dunkelgelber Farbe.

Bei der trocknen Destillation liefert es Resorcin neben Paramorin. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, ebenso beim Schmelzen mit Kali, liefert es Phloroglucin, im letzteren Fall neben Oxalsäure (*18*).

Löwe ertheilt dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (16).

Mit Metallen bildet es einbasische Salze, von denen die Alkalisalze leicht löslich, die Kalk-, Aluminium-, Blei- und Zinksalze schwer löslich sind (*18*).

Tribrommorin $C_{12}H_7Br_3O_6$ entsteht beim Zusammenreiben von Morin mit Brom (*18*).

Paramorin $C_{12}H_8O_4$ bei der trocknen Destillation des Morins entstehend, bildet gelbe, wollige, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche unzersetzt flüchtig sind (*19*).

Isomorin (*18*). Entsteht bei unvollständiger Reduktion des Morins mit Natriumamalgam. Purpurrothe Prismen. Geht beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Alkali in Morin über.

CHEM. BLDG.

Das im Gelbholz vorkommende Maklurin $C_{13}H_{10}O_6$ ist kaum zu den Farbstoffen zu zählen, färbt aber Chrombeize schwach olivengrün an.

Das Morin findet in Form des Gelbholzextractes vorzüglich in der Wollenfärberei eine ausgedehnte Verwendung, namentlich als Untergrund für Schwarz und andere Farben.

Neuerdings sind durch Condensation von Gelbholzextrakt (Morin?) mit Diazokörpern Azofarbstoffe hergestellt worden, welche unter dem Namen Patentfustin Anwendung finden. Dieselben erzeugen auf gechromter Wolle tief gelbbraune Nuancen.

Die Wolle wird meist durch Ansieden mit Kaliumbichromat und Weinstein oder Schwefelsäure gebeizt, und das Morin fixirt sich hier in Form des sehr beständigen Chromlacks, welchem eine bräunlich gelbe Farbe zukommt.

Das ungarische Gelbholz oder Fisetholz (von Rhus cotinus), enthält nach Koch das Fisetin $C_{15}H_{10}O_6$ (*20*). Nach neueren Untersuchungen von J. Schmid (*94*), enthält das Fisetholz ein Glucosid (Fustin $C_{46}H_{42}O_{21}$), welches sich in Zucker und Fisetin: $C_{23}H_{16}O_9$, spaltet.

Wegen der geringen Echtheit der mit Fisetholz erzeugten Färbungen findet dasselbe in der Färberei nur beschränkte Verwendung.

Quercitrin (*1*, *21*, *22*, *24*).

$C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O$.

Das Quercitrin bildet den für die Färberei wichtigen Bestandtheil der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von Quercus tinctoria.

Man erhält das Quercitrin durch Auskochen der Rinde mit 85procentigem Weingeist. Fällen des Auszugs mit Bleiacetat unter Zusatz von Essigsäure, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen desselben. Der Rückstand wird wiederholt aus Wasser krystallisirt (*25*). Es bildet hellgelbe, silberglänzende Nädelchen, welche bei 100° 1 M. H_2O zurückhalten und erst bei längerem Erhitzen auf 130° wasserfrei werden (*21*). Es schmilzt bei 168° (*22*), löst sich schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Silberlösung reducirt es leicht, Fehlingsche Kupferlösung nur bei längerem Kochen.

Mit Metallen bildet es zweisäurige Salze, von denen die Alkalisalze leicht, die Thonerde- und Bleiverbindung schwer löslich sind. Letztere löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure.

Das Quercitrin gehört zur Klasse der Glucoside: Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Isodulcit (*24*) $C_6H_{14}O_6$ und Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11}$.

Das Quercitrin findet sich ferner im Hopfen, in den Rosskastanien, im Thee und wahrscheinlich noch in sehr vielen andern Pflanzen.

Tetrabromquercitrin, durch Bromiren in essigsaurer Lösung erhalten, bildet hellgelbe krystallinische Massen (*25*).

Quercetin (*26*, *27*, *24*).

$C_{24}H_{16}O_{11}$.

Entsteht durch Spaltung des Quercitrins nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = (C_6H_{14}O_6)_2 + C_{24}H_{16}O_{11}\ (24),$$

es kommt aber ausserdem fertig in vielen Pflanzentheilen vor.

Es bildet feine, citronengelbe Krystalle, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösen, und oberhalb 250° schmelzen; sublimirt zum Theil unzersetzt und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Letztere Färbung geht beim Erhitzen in Roth über. Durch Bleiacetat wird die Quercetinlösung ziegelroth gefällt. Fehling'sche Kupferlösung wird beim Erwärmen, Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Durch Schmelzen mit Kali wird es zunächst in Querciglucin $C_6H_6O_3$ (Phloroglucin?) und Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$ gespalten (*28*).

Bei höherer Temperatur entsteht Protocatechusäure. Durch Reduktion wird das Quercetin schliesslich in Phloroglucin übergeführt (*28*).

Amid: Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150°, amorph, braun.

Dibromquercetin: Hellgelbe Nadeln.

Diacetyldibromquercetin: Gelbe Nadeln.

Tetrabromquercetin: Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 218°.

Diacetyltetrabromquercetin: Weisse, bei 226—228° schmelzende Nadeln (*25*).

Nach neueren Untersuchungen von Herzig scheint das Quercetin den Xanthonen anzugehören.

Quercitrin und Quercetin erzeugen auf der mit Thonerde ge-

beizten Pflanzenfaser ein schönes Gelb. Die Zinnoxydlacke sind schön orangegelb gefärbt. Sie finden, meistens in Form des Quercitrinauszugs, eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Vermuthlich findet beim Färbeprocess eine Spaltung des Quercitrins statt, so dass die erhaltenen Färbungen, wenigstens zum Theil, auf der Bildung des Quercetinlacks beruhen. Ziemlich reines Quercetin kommt unter dem Namen „Flavin" in den Handel. Dasselbe dient hauptsächlich zur Nuancirung der auf Zinnbeize fixirten Cochenille.

Die Anwendung des Quercitrins ist der des Gelbholzes analog, und die mit beiden erzielten Nuancen sind ähnliche. Man färbt es, sowohl auf gechromter Wolle, als auch auf der mit Thonerde oder Eisen gebeizten Baumwolle.

Das in den „chinesischen Gelbbeeren", (den Knospen von Sophora japonica) enthaltene „Rutin" (*29*, *30*, *31*), ist dem Quercitrin sehr ähnlich, vielleicht auch damit identisch. Wie dieses wird es durch verdünnte Säuren in Quercetin und in eine Zuckerart gespalten.

Luteolin (*1*, *36*, *37*, *38*).

$C_{12}H_8O_5$.

Farbstoff des „Wau", des Krautes von Reseda Luteola.

Das Luteolin krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen gelben Nadeln. Dieselben enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches erst bei 150° (*38*) vollständig entweicht. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 320° (*36*) und sublimirt theilweise unzersetzt. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether löst es schwierig.

Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe. Blei und Thonerde bilden gelbe Lacke.

Durch Eisenchlorid wird es zunächst grün, bei Anwendung eines Ueberschusses braun gefärbt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert es Phoroglucin und Protocatechusäure (*37*).

Man gewinnt das Luteolin aus dem Wau durch Auskochen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Verdampfen sich ausscheidenden Produkts.

In der Färberei kommt es nur in Form einer Wau-Abkochung zur Verwendung. Auf Thonerdebeize erzeugt es ein schönes, sehr

beständiges Gelb. Seine Anwendung erstreckt sich namentlich auf die Seidenfärberei, und hier ist der Wau ein geschätztes Färbematerial. Die Seide wird vorher mit Alaun gebeizt.

Bixin (*48*, *49*, *50*, *51*).

$C_{28}H_{34}O_5$.

Das Bixin bildet den färbenden Bestandtheil des „Orlean", eines teigförmig in den Handel kommenden Farbmaterials, welches aus dem Fruchtmark von Bixa orellana durch Gährung dargestellt wird. Man erhält das Bixin, indem man das Orlean unter Zusatz von Natriumcarbonat mit Alkohol auskocht. Aus den mit Wasser und Soda versetzten Auszügen krystallisirt die Natriumverbindung, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, und mit Salzsäure zerlegt wird (*51*).

Das Bixin bildet dunkelrothe, metallglänzende Blättchen, welche bei 176° schmelzen (*51*). Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. Das Bixin ist eine zweibasische Säure. Es reducirt Fehling'sche Kupferlösung in der Kälte. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, die Lösung wird durch Wasser schmutzig grün gefällt. Durch Natriumamalgam geht es in eine farblose Verbindung, $C_{28}H_{40}O_5$, (*51*) über. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es m Xylol, m Aethyltoluol und einen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{14}$ (?) (*51*).

$NaC_{28}H_{33}O_5 + H_2O$ kupferrothe Krystalle, $Na_2C_{28}C_{32}O_5$ rothes amorphes Pulver (*51*). Ausser dem beschriebenen Körper kommt im Orlean noch ein amorpher Farbstoff, das sogenannte amorphe Bixin vor, dessen Zusammensetzung unbekannt ist.

Das Bixin färbt sowohl die thierische als auch die Pflanzenfaser ohne Beize an. Es findet in Gestalt des Orlean sowohl in der Seiden- als in der Baumwollfärberei Verwendung. Auf Baumwolle wird es sowohl direkt, als auch in Form seines Zinnlacks fixirt. Die damit erzeugte Nuance ist ein hübsches Orangegelb. Der Orlean dient ferner zum Färben von Butter, Käse und anderen Nahrungsmitteln.

WM KACH KIM LIBRARY
CHEM. DEPT. U. C.

Chrysin (*52*).

$C_{15}H_{10}O_4$.

Kommt in den Knospen verschiedener Pappelsorten: Populus balsamifera und Populus monilifera, vor. Hellgelbe bei 275° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wenig in Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig und Anilin, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol lösen. Es löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkalilauge. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid schmutzig violett, und wird durch Bleiacetat gelb gefällt.

Mit Salpetersäure entsteht Dinitrochrysin $C_{11}H_8(NO_2)_2O_4$, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge spaltet sich das Chrysin in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phoroglucin. Beim Behandeln mit Jodmethyl wird der Monomethyläther $C_{15}H_9O_3OCH_3$ (Tectochrysin) gebildet, welcher sich auch fertig in den Pappelknospen findet. Er bildet schwefelgelbe dicke Krystalle vom Schmelzpunkt 164°, und ist leicht in Benzol, schwierig in Alkohol, nicht in Alkalilauge löslich.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$.

Dijodchrysin $C_{15}H_2J_2O_4$.

Xanthorhamnin und Rhamnetin (*32, 33, 34*).

Die in der Färberei vielfach benutzten Gelbbeeren, Kreuzbeeren oder Avignonkörner, die Früchte von Rhamnus infectoria und Rhamnus oleoides, enthalten ein eigenthümliches Glucosid, das Xanthorhamnin (oder Rhamnegin) $C_{48}H_{66}O_{29}$.

Man erhält dasselbe durch Auskochen der Beeren mit 85procentigem Alkohol. Der Auszug wird von dem sich zunächst ausscheidenden Harze getrennt, und das später auskrystallisirende Xanthorhamnin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (*34*).

Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Letzterer entweicht bei 120° vollständig. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform.

Es reducirt Silberlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung und wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Bleiacetat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben Niederschlag.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Rhamnetin

und Isodulcit gespalten. Auch beim blossen Erhitzen auf 150° findet diese Spaltung theilweise statt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid treten nach Schützenberger zwölf Acetylgruppen in das Xanthorhamnin ein (*33*).

Rhamnetin, $C_{12}H_{10}O_5$ (*34*), entsteht neben Isodulcit, $C_6H_{16}O_6$, bei der Spaltung des Xanthorhamnins. Es bildet ein citronengelbes, in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in den übrigen indifferenten Lösungsmitteln, sehr schwer lösliches Pulver. Es löst sich leicht in Phenol, sowie in wässrigen Alkalien. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung.

Mit Bleiacetat, Thonerde-, Baryt- und Kalksalzen bildet es gelbe oder braungelbe Niederschläge.

Beim Schmelzen mit Kali, sowie bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Dimethylrhamnetin entsteht beim Erhitzen von Rhamnetinkalium mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist auf 120°. Schmelzpunkt 157° (*34*).

Diacetylrhamnetin. Schmelzpunkt 185° (*34*).

Dipropionylrhamnetin. Schmelzpunkt 162° (*34*) und

Dibenzoylrhamnetin. Schmelzpunkt 210—212°, entstehen aus Rhamnetin durch Einwirkung der betreffenden Säureanhydride (*34*).

Dibromrhamnetin durch Bromiren des Rh. in Eisessig, bildet gelbe, in heissem Benzol, Alkohol und Eisessig lösliche Nadeln (*34*).

Diacetyldibromrhamnetin, durch Bromiren des Diacetylrhamnetins. Schmelzpunkt 212° (*34*).

Herzig (107) hat gefunden, dass die höchsten Methylderivate von Rhamnetin und Quercetin einander identisch sind. Er fand ferner, dass Rhamnetin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Jodmethylabspaltung in Quercetin übergeht.

Er schliesst daraus, dass Rhamnetin ein Methylderivat des Quercetins, und zwar mit Zugrundelegung der obigen Quercetinformel, ($C_{15}H_{12}O_7$) ein Dimethylquercetin ist.

Das Xanthorhamnin besitzt als solches kein Färbevermögen, während das Rhamnetin Thonerde sowie Zinnoxydbeize schön gelb anfärbt.

Bei der Anwendung der Kreuzbeeren in der Baumwollfärberei muss daher das Xanthorhamnin stets gespalten werden.

Das Rhamnetin ist, in Form des Kreuzbeerenextraktes, einer der wichtigsten gelben Farbstoffe, und konnte bisher, namentlich

für den Zeugdruck, durch keinen künstlichen Farbstoff verdrängt werden. Man fixirt es meist in Form seines Zinnoxydlacks oder des Zinnthonerdelacks, welchen eine schöne gelbe Farbe zukommt. Der Chromlack besitzt eine bräunlich gelbe Färbung, und findet ebenfalls starke Verwendung in der Kattundruckerei.

Der Thonerdelack, welcher eine mehr citronengelbe Nuance besitzt, findet in der Färberei selten Verwendung, wurde jedoch, mit Kreide gemengt, unter der Bezeichnung „Schittgelb" als Malerfarbe benutzt.

In den Gelbbeeren ist ausserdem das Rhamnin oder βRhamnegin enthalten, welches durch Spaltung das βRhamnetin liefert (*39*). Die Zusammensetzung beider Körper ist unbekannt.

Curcumin (*53*, *54*, *55*, *56*).

$C_{14}H_{14}O_4$?

Die Curcuma, der Wurzelstock von Curcuma longa und C. viridiflora, enthält einen gelben, schwach sauren Farbstoff, das Curcumin. Man erhält dasselbe aus der mittels Schwefelkohlenstoff oder Destillation mit Wasser vom ätherischen Oel befreiten Wurzel durch Extraktion mit Aether.

Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol gereinigt. Es bildet orangegelbe, bei 178° (*56*) schmelzende Prismen. Es ist sehr wenig in heissem Wasser, etwas leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sowie in Fetten und fetten Oelen löslich. Wässrige Alkalien lösen es mit brauner Farbe, ebenso wird es durch Borsäure braun, und durch darauf folgende Behandlung mit verdünntem Alkali, blau gefärbt (*53*). (Reaktion auf Borsäure.) Mit Blei, Kalk und Baryt giebt es unlösliche braune Lacke. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisinrother Farbe.

Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure, Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure (*54*).

Die Curcuma findet trotz der geringen Lichtbeständigkeit der damit erzielten Färbungen eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei und dient namentlich zum Nuanciren rother, auf Baumwolle fixirter Farbstoffe, z. B. des Safranins. Das Curcumin fixirt sich auf der Baumwolle direct, ohne Beize. Man wendet meist gepulverte Curcumawurzel, zuweilen auch ein alkoholisches Extrakt an.

Das Curcumapulver wird in Wasser suspendirt, und die zu färbende Baumwolle darin gekocht. Das Curcumin wird in kleinen Mengen von Wasser gelöst und in demselben Maasse auf der Baumwolle niedergeschlagen. Alkoholische Extrakte werden mit Wasser zu einer Emulsion verarbeitet.

Die Curcuma dient ausserdem zum Färben von Butter, von Wachs und fetten Oelen.

Orseille und Lakmus.

Aus verschiedenen, an sich ungefärbten Flechten, z. B. Lecanora tinctoria und Roccella tinctoria lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft eigenthümliche violette oder blaue Farbstoffe erhalten.

In diesen Flechten sind eine Anzahl eigenthümlicher Säuren (Lecanorsäure, Erythrinsäure, Roccellasäure etc.) enthalten, welche sämmtlich unter dem Einflusse von Alkalien eine Spaltung erleiden, bei welcher Orseillinsäure (Orcincarbonsäure) und schliesslich Orcin, $C_6H_3CH_3(OH)_2$, und Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, als Spaltungsprodukte resultiren.

Das Orcin ist der für die Farbstoffbildung allein wichtige Körper, denn es geht unter gleichzeitigem Einfluss von Ammoniak und Luft in das gefärbte Orceïn, $C_7H_7NO_3$(?), über, welches als das färbende Princip der „Orseille“ zu betrachten ist (*60*, *61*, *62*, *63*).

Das Orceïn bildet ein braunes, amorphes Pulver von schwach sauren Eigenschaften; es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Mit Kalk sowie mit Schwermetallen bildet es unlösliche Lacke, ohne jedoch zu den wirklichen Beizenfarbstoffen zu gehören.

Für die Darstellung des unter dem Namen Orseille benutzten Farbmaterials werden die oben erwähnten Farbflechten mit Ammoniakwasser befeuchtet und der Luft ausgesetzt. Früher wurde statt des Ammoniakwassers fauler Harn benutzt.

Die so behandelten Flechten werden theils getrocknet und gepulvert, theils auf Extrakt verarbeitet.

Orseillepulver, sowie Orseilleextrakt enthalten Orceïn in Form des Ammoniaksalzes.

Ein unter dem Namen „Persio“ in den Handel kommendes Produkt ist der gepulverten Orseille in Herkunft und Zusammensetzung ähnlich.

MIN KAPH MIM LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Ausser dem Orceïn sollen in der rohen Orseille noch zwei Farbstoffe unbekannter Zusammensetzung, das Azoerythrin und die Erythroleïnsäure, enthalten sein (*60*).

Die Orseille findet fast ausschliesslich in der Wollfärberei, seltener im Kattundruck Verwendung. Sie fixirt sich auf Wolle und Seide im schwach sauren, aber auch in neutralem oder schwach alkalischem Bade, und wird meist unter Zusatz von Alaun, Zinnchlorid, Oxalsäure oder Weinsäure gefärbt.

Die damit erhaltenen Nuancen sind mehr oder weniger blaustichig roth, und können durch Zusatz von Indigo oder Cochenille beliebig nuancirt werden.

Trotz der starken Concurrenz, welche der Orseille in den Azofarbstoffen erwachsen ist, findet dieselbe in der Färberei doch noch immer eine sehr starke Verwendung. Es ist dieses wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass sie unter den verschiedensten Bedingungen anfärbt, vorzüglich egalisirt und sich deshalb mit fast allen andern Farbstoffen beliebig nuanciren lässt. Uebrigens sind die Orseillefärbungen wenig lichtecht.

Lakmus.

Werden dieselben Farbflechten, welche zur Herstellung von Orseille dienen, einer längeren Gährung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk oder Potasche und Ammoniak ausgesetzt, so entsteht aus dem Orcin der Lakmus, ein Farbstoff, welcher im freien Zustande roth gefärbt ist, während seine Salze eine blaue Farbe besitzen.

Aus Orcin direct erhält man ein ähnliches Produkt durch mehrtägiges Digeriren mit einem Gemenge von Ammoniak und Sodalösung (*64*).

Der Lakmus kommt mit Gyps und Kreide gemengt in Form von Täfelchen in den Handel, welche meist nur wenig Farbstoff enthalten.

Ausser seiner bekannten Verwendung als Indikator bei der alkalimetrischen Titration, wird er hie und da zum Färben von Wein, sowie zum Bläuen von Wäsche benutzt.

Nach Kane (*60*) finden sich darin vier verschiedene Farbstoffe: Erythroleïn, Azolitmin, Erythrolitmin und Spaniolitmin, von welchen die beiden ersten die Hauptmenge bilden sollen.

Es ist kaum anzunehmen, dass hier reine chemische Individuen vorgelegen haben.

Nach Wartha (*61*) sollen einige Lakmussorten Indigoblau enthalten.

Carthamin.

$C_{16}H_{17}O_7$. (?) (*62*)

Im Safflor, den Blumenblättern von Carthamus tinctorius L. ist neben einem gelben ein rother Farbstoff enthalten, welcher vor der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe eine bedeutende Rolle in der Seiden- und Baumwollfärberei spielte.

Das Carthamin wird aus dem Safflor, nachdem derselbe durch Extraktion mit Wasser von dem gelben Farbstoff befreit ist, mit Sodalösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch Citronensäure meist auf eingelegte Baumwolle niedergeschlagen. Durch Ausziehen der Baumwolle mit Soda und erneutes Fällen mit Citronensäure erhält man den Farbstoff in Form eines grünschillernden Pulvers. Er ist fast unlöslich in Wasser, ebenso in Aether, leicht löslich in Alkohol. Alkalien lösen das Carthamin mit gelbrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Oxalsäure und p Oxybenzoësäure. Das Charthamin fixirt sich in schwach saurem Bad sowohl auf der Thierfaser, als auch auf ungebeizter Baumwolle. Es erzeugt namentlich auf Seide ein sehr schönes Rosaroth.

Es kommt in ziemlich reinem Zustande unter dem Namen „Safflorcarmin“ in den Handel. Für Färbereizwecke wird es unter Zusatz von Soda gelöst, und das Bad durch Citronensäure schwach angesäuert. In ähnlicher Weise benutzt man direkt die Sodaauszüge des vorher mit Wasser erschöpften Safflors.

Das Carthamin findet ausserdem mit Talk, Kreide oder Stärke vermischt als Schminke, sowie als Malerfarbe Verwendung. Dem gelben Farbstoff der Safflorblüthen, welcher für die Färberei ohne Bedeutung ist, soll nach Malin die Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_{15}$ zukommen (*63*).

Santalin (*64*, *65*, *66*).

Im rothen Sandelholz (von Pterocarpus Santalinus) kommt ein rother harzartiger, schwach saurer Farbstoff vor. Das Santalin $C_{15}H_{14}O_5$ wird durch Fällen des alkoholischen Sandelholzauszuges mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleilacks mit verdünnter Schwefel-

säure dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 104° schmelzenden Prismen. In Wasser schwerlöslich, löst es sich leicht in Aether und Alkohol mit blutrother, in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe. Mit Kalk, Baryt und Schwermetallen bildet es unlösliche, meist violett gefärbte Lacke.

Franchimont (*67*) ertheilt dem Santalin, welches er nur amorph erhielt, die Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Er erhielt daraus beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° Chlormethyl und einen gleichfalls amorphen schwarzen Körper ($C_8H_{19}O_5$) (?), welcher sich mit violettschwarzer Farbe in Alkalien löst. Das Santalin findet trotz seiner geringen Lichtechtheit Verwendung in der Färberei. Es erzeugt auf gechromter Wolle ein schönes bräunliches Roth.

Man wendet es in Form von geraspeltem Sandelholz an, welches direkt dem Färbebad zugesetzt wird.

Es dient ausserdem in Form eines alkoholischen Sandelholzextrakts zum Färben von Tinkturen und Firnissen, sowie zum Beizen von Holz.

Alkannin.

$C_{15}H_{14}O_4$ (*70*).

In der Alkannawurzel (von Anchusa tinctoria) ist ein rother, schwach saurer Farbstoff enthalten, welcher bisher nicht in krystallisirter Form dargestellt werden konnte. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und fetten Oelen. Diese Lösungen besitzen eine schön rothe Färbung. Alkalilauge löst es mit blauer Farbe, Säuren scheiden es aus der Lösung als rothen Niederschlag ab. Mit Baryt bildet es einen unlöslichen Lack.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetat: $C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$ (*70*).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkannin mit blauer Farbe. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Das Alkannin giebt beim Destilliren mit Zinkstaub Methylanthracen (*93*).

In Form eines Alkannawurzelextrakts dient der Farbstoff fast ausschliesslich zum Färben von fetten Oelen, Pomaden, Tinkturen etc.

Der Safran (Blüthennarben von Crocus sativus) verdankt nach Quadrat (*71*) und Weiss (*72*) seine gelbe Farbe einem Glucosid, dem Polychroit $C_{48}H_{68}O_{18}$ (*73*). Dasselbe spaltet sich nach Angabe dieser Chemiker in Crocin, $C_{16}H_{18}O_6$, Zucker und ein ätherisches Oel.

R. Kayser (*74*), welcher das Polychroit als Crocin, das Crocin als Crocetin bezeichnet, ertheilt Ersterem die Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$, Letzterem $C_{34}H_{46}O_9$. Nach seinen Beobachtungen spaltet sich Ersteres in Crocetin und Safranzucker $C_6H_{12}O_6$, während das von den früheren Untersuchern gefundene ätherische Oel ein Produkt des Safranbitters (Picrocrocins) ist.

Mit dem Namen Crocin bezeichnen L. Meyer (*73*) und Rochleder ferner ein in den chinesischen Gelbschoten (Gardenia grandiflora) enthaltenes Glucosid $C_{58}H_{86}O_{31}$. Dasselbe spaltet sich in Zucker und Crocetin $C_{34}H_{36}O_4$. Da alle diese Körper nur in amorphem Zustande gewonnen wurden, müssen obige Formeln als zweifelhaft angesehen werden.

Lo-Kao (Chinesisches Grün).

Unter obiger Bezeichnung kommt ein grüner Farbstoff in den Handel, welcher aus der Rinde verschiedener Rhamnusarten (Rh. utilis, Rh. chlorophlorus) bereitet wird, und grösstentheils aus dem Thonerde- und Kalklack einer glycosidartigen Säure besteht.

Letztere wird von Cloëz und Guignet (*75*) als Lokaïn, von Kayser (*76*) als Lokaonsäure bezeichnet.

Nach Cloëz und Guignet kommt dem Körper die Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_{17}$ zu (*75*). Durch Kochen mit Säuren wird das Lokaïn in Glukose und Lokaëtin $C_9H_8O_5$ zerlegt.

Kayser ertheilt dem Lokaïn (Lokaonsäure) die Formel $C_{42}H_{48}O_{27}$ dem Lokaëtin (Lokansäure) die Formel $C_{36}H_{36}O_{21}$. Bei Bildung des Letzteren erhielt er nicht Glucose, sondern einen diesem isomeren, inactiven Zucker, den er Lokaose nennt.

Das Lokaïn bildet eine tief blauschwarze, beim Reiben metallischglänzende, in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlösliche Masse. In Alkalien löst es sich leicht mit blauer Farbe, welche durch Reduktionsmittel in eine rothe übergeführt wird.

Das Ammoniaksalz bildet bronzeglänzende Krystalle. Die übrigen Salze sind amorph, die der Erd- und Schwermetalle unlöslich.

Das Lokaëtin (Lokansäure) bildet ein violettschwarzes, ebenfalls nur in Alkalien, und zwar mit violetter Farbe lösliches Pulver.

Seine Salze sind denen des Lokaïns ähnlich und sämmtlich amorph.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht es nach Kayser in eine krystallinische, schwefelhaltige Substanz über.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt einen bräunlichen, amorphen Körper nach Cloëz und Guignet $C_7H_6O_4$, nach Kayser $C_{36}H_{26}O_{16}$.

Sämmtliche für die beschriebenen Körper aufgestellten Formeln müssen als zweifelhaft angesehen werden, da die Natur der Substanzen wenig Garantie für ihre Reinheit bietet, und die Analyse kaum im Stande ist, über die wahre Grösse des Moleküls zu entscheiden.

Das Lo-Kao wird, namentlich von den Chinesen, zum Färben von Baumwolle und Seide angewandt. Es scheint sich im alkalischen Bade direkt auf der Baumwolle zu fixiren, wird häufig jedoch auch in reducirter Form als Küpe gefärbt.

Als Reduktionsmittel lassen sich Zinnchlorür oder Schwefelammonium anwenden.

Die erzeugte Nuance ist ein schönes, blaustichiges Grün von grosser Lichtbeständigkeit.

Cochenille.

Die getrockneten Weibchen von Coccus cacti coccinellifera, welche auf verschiedenen Cactus-Arten lebt, bilden das unter dem Namen Cochenille geschätzte Farbmaterial.

Die Cochenille verdankt ihre färbenden Eigenschaften der Carminsäure, einem Glucosid von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_{10}$ (77).

Die Carminsäure wird durch Fällen des wässrigen Cochenilleauszugs mit Bleiacetat und Zerlegen des erhaltenen Bleilacks mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie eine purpurbraune, beim Zerreiben roth werdende Masse, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löst. Sie ist eine schwache zweibasische Säure, welche mit Alkalimetallen leicht lösliche, mit Erd- und Schwermetallen unlösliche violett gefärbte Salze bildet. Dieselben sind bisher sämmtlich nur amorph erhalten worden.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Carminsäure in Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$ und einen Zucker $C_6H_{10}O_5$. Im Uebrigen liefert sie bei entsprechender Behandlung ziemlich dieselben Zersetzungsprodukte wie das unten beschriebene Carminroth.

Lässt man eine ammoniakalische Lösung der Carminsäure längere Zeit stehen, so scheint sich ein stickstoffhaltiger Körper zu bilden, welcher ganz veränderte Farbeigenschaften zeigt und unter dem Namen der ammoniakalischen Cochenille in der Färberei Verwendung findet.

Carminroth.

$C_{11}H_{12}O_7$.

Durch Fällen der durch verdünnte Schwefelsäure zerlegten Carminsäure mit Bleizucker, und Zerlegen des Bleilacks mit Schwefelwasserstoff, erhält man das Carminroth in Form einer dunkelrothen, grünschillernden Masse, welche leicht mit rother Farbe in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löslich ist. Durch Reduktionsmittel geht es in einen farblosen Körper über. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Coccinin (*80*), beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, Ruficarmin (*82*).

Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Trinitrococcussäure (Trinitrocresotinsäure) übergeführt (*78*).

Durch Einwirkung von Brom geht es in zwei Körper *a*Bromcarmin, $C_{10}Br_4H_4O_3$, und *β*Bromcarmin, $C_{11}H_5Br_3O_4$, über (*81*).

Beim Erhitzen von Carminroth mit Schwefelsäure auf 130—140° entsteht Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$, neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ (*82*).

Das Carminroth besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure und bildet Salze, welche denjenigen der Carminsäure ähnlich sind.

Coccinin, $C_{14}H_{12}O_5$ (*80*). Entsteht beim Schmelzen von Carminsäure oder Carminroth mit Kali.

Gelbe in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalilauge lösliche Blättchen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption zuerst grün, schliesslich roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Braunstein blau gefärbt.

Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$ (*82*). Ziegelrothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. In Alkalien mit brauner Farbe löslich.

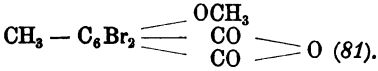
Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht es in einen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, über.

Ruficarmin (*82*). Carminrothes, in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Pulver.

*a*Bromcarmin. $C_{10}H_4Br_4O_3$ (*81*). Farblose, in Alkalilauge löliche Nadeln vom Schmelzpunkt 248°. Geht beim Kochen mit Alkalilauge in Oxybromcarmin über, welches sich wie eine Oxysäure von der Formel:

verhält (*81*).

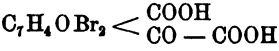
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet dasselbe eine Säure von der Formel $C_9H_6Br_2O_4$, wahrscheinlich Bibromoxytoluylameisensäure: $C_7H_5OBr_2COCOOH$. Daneben entsteht Dibrommethoxylmethylphtalsäureanhydrid:



(*81*).

β Bromcarmin. $C_{11}H_5Br_3O_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 232°. Bildet mit Alkalien rothe zweiatomige Salze.

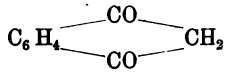
Geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Bibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure



über; daneben entsteht Dibrommethoxymethylphtalsäureanhydrid (*81*).

Es kann nicht verhehlt werden, dass über die Natur der oben beschriebenen Derivate des Carminroths eine grosse Unsicherheit herrscht, und dass sich die für diese Körper aufgestellten Formeln schwer zu einander in Beziehungen bringen lassen. Namentlich ist dieses vom Coccinin, Ruficoccin etc. zu sagen.

Eine sehr beachtenswerthe Untersuchung über den Gegenstand wurde unlängst von W. v. Miller und G. Rohde publicirt (*106*). Diese Chemiker bestreiten die Existenz der Carminsäure und halten dieselbe für identisch mit dem Carminroth. Nach ihrer Ansicht sind die Bromcarmine Derivate des Indons:



und das Carminroth das Hydrat eines Methyldioxychinons. Es bedürfen diese Ansichten jedenfalls einer weiteren experimentellen Bestätigung, denn einerseits ist die Zusammensetzung des Carminroths, welches bisher nicht krystallisirt erhalten wurde, noch ziemlich zweifelhaft, andrerseits hat eine Ueberführung desselben in bekannte Naphtalinderivate bis jetzt nicht stattgefunden.

Ein Dioxymethylnaphtochinon dürfte sich durch Zinkstaubdestillation oder andere Reduktionsprocesse in Methylnaphtalin überführen lassen. Uebrigens weichen die Eigenschaften der bekannten Dioxynaphtochinone zu sehr von denen des Carminroths ab, um einen so nahen Zusammenhang dieser Körper wahrscheinlich zu machen.

Carmin. Ein aus Cochenille dargestelltes und unter obigem

Namen in den Handel kommendes Präparat findet als feine Malerfarbe, als Schminke, sowie zum Färben von Zuckerwaaren, Früchten etc. starke Verwendung.

Der Carmin bildet rothe, poröse, specifisch leichte Massen, welche sich leicht zu einem rothen Pulver zerreiben lassen. Er ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich jedoch, wenn er nicht, wie dieses häufig geschieht, mit Talk, Stärke etc. vermischt ist, leicht und ohne Rückstand in wässrigem Ammoniak.

Nach den über seine Darstellung vorliegenden, sehr ungenauen Angaben wird er durch Versetzen des wässrigen Cochenilleauszugs mit Alaun dargestellt. Er scheidet sich bei längerem Stehen in Form eines zarten Schlamms aus.

Nach Untersuchungen von Liebermann (*83*) enthält der Carmin ca. 3% Thonerde und ebensoviel Kalk. Daneben aber ca. 20% eiweissartige Stoffe. Da Kalk und Thonerde in die ammoniakalische Lösung übergehen und sich darin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lassen, so scheint hier ein eigenthümlicher Lack des Carminroths vorzuliegen, in welchem vermuthlich auch die eiweissartigen Stoffe eine Rolle spielen.

Die Nuance des Carmins, namentlich seiner ammoniakalischen Lösung, ist übrigens von der des Carminroths erheblich verschieden.

Letztere Lösung hat, namentlich früher, vielfach als rothe Tinte Verwendung gefunden.

Die Cochenille wird in der Färberei zur Erzeugung scharlachrother Töne benutzt. Vor Entdeckung der rothen Azofarbstoffe war sie fast das einzige in der Wollfärberei zu diesem Zweck benutzte Material; in letzter Zeit hat jedoch ihr Consum in Folge der Concurrenz, welche ihr diese künstlichen Farbstoffe machen, erheblich abgenommen. Weder Carminsäure noch Carminroth werden direkt von der Faser fixirt. Die schön scharlachrothe Nuance kommt allein dem Zinnoxydlack der Carminsäure, oder vielleicht des daraus abgespaltenen Carminroths, zu.

Um Wolle scharlachroth zu färben, kocht man sie mit einem wässrigen Cochenilleaufguss (meist wird die zerkleinerte Cochenille direkt ins Färbebad gethan) unter Zusatz von Zinnchloridlösung, welchem häufig noch Weinstein, Oxalsäure und andre Körper hinzugefügt werden.

Zur Herstellung gelblicher Töne kann mit Wau, Quercetin oder Gelbholz beliebig nuancirt werden.

MIN KAPH MIN LIBRARY
CHEM. BLDG. U. C

Der Thonerdelack besitzt eine violette, der Eisenlack eine schwärzlich graue Nuance. Des letzteren Umstands wegen müssen alle eisenhaltigen Beizen, eisenhaltigen Wasser etc. in der Cochenillefärberei streng vermieden werden.

Die ammoniakalische Cochenille (siehe oben) erzeugt einen carmoisinrothen Zinnlack.

In der Baumwollfärberei findet die Cochenille nur beschränkte Verwendung. Cochenillelacke werden häufig mit Albumin aufgedruckt und durch Dämpfen befestigt.

Unter dem Namen Florentinerlack findet ein Produkt als Malerfarbe Verwendung, welches durch Versetzen eines Cochenilleauszugs mit Alaun und Fällen mit Soda oder Kreide dargestellt wird. Dasselbe enthält den Carminsäure-Thonerdelack, meistens gemengt mit überschüssiger Thonerde und Kreide.

Die unter dem Namen Lak-Lak oder Lak-Dye in den Handel kommenden Farbmaterialien enthalten nach R. E. Schmidt (*95*) nicht Carminsäure, wie bisher meistens angenommen wurde, sondern die Laccainsäure $C_{16}H_{12}O_8$.

Es stimmt dieses mit den Erfahrungen praktischer Färber überein, nach welchen der Lak-Dye die Cochenille an Lichtechtheit, sowie an Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien erheblich übertreffen soll.

Der Lak-Dye verdankt seinen Farbstoffgehalt ebenfalls einer Schildlaus (Coccus lacca oder Coccus ficus). Es leben diese Schildläuse auf den Zweigen von Ficus religiosa und Ficus indica und werden durch das in Folge ihres Stiches ausfliessende Harz eingehüllt.

Das von den Zweigen abgekratzte Harz dient zur Herstellung des Schellacks. Man schmilzt dasselbe, presst es durch Leinwand und bringt den Rückstand, welcher aus Schildläusen, anhängendem Harz, Rindenstückchen etc. besteht, unter obiger Bezeichnung als Farbmittel in den Handel.

Diese Produkte werden in ähnlicher Weise wie Cochenille in der Wollfärberei verwendet, erzeugen jedoch weniger reine, etwas bräunliche Färbungen.

Aehnliche Farbstoffe enthält ausserdem der Kermes (Coccus ilicis, C. baphia), welcher in der Färberei wohl kaum noch Verwendung findet.

Auch andre, den Schildläusen zugehörige Insekten, wie Coccus polonicus, C. fragariae etc., enthalten rothe Farbstoffe.

Farbstoff der Purpurschnecken (84, 85).

Aus dem Saft gewisser Schneckenarten (Purpurea lapillus, P. haemastoma, sowie verschiedene Arten von Murex) bildet sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ein rothvioletter Farbstoff, welcher im Alterthum als Farbmaterial hoch geschätzt wurde. Der Farbstoff (Punicin) (*84*) ist nach Schunck unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich wenig in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Anilin, sowie in concentrirter Schwefelsäure (*85*). Er sublimirt theilweise unzersetzt in metallglänzenden Blättchen.

Nach der Ansicht von Witt enthält der Farbstoff der Purpurschnecken Indigblau, gemischt mit einem rothen Farbstoffe von geringerer Lichtbeständigkeit. Auf alten Purpurgewändern ist Letzterer im Laufe der Zeit gebleicht, so dass nur noch der blaue Indigogrund erhalten blieb. Vergl. Witt, Technologie der Gespinnstfaser. 1888 (Vieweg Verlag). (*98*).

Cachou de Laval (*97*).

Unter obiger Bezeichnung findet ein Produkt technische Verwendung, welches durch Schmelzen aller möglicher organischer Substanzen (Sägemehl, Kleie, Fäces) mit Schwefelnatrium dargestellt wird.

Diese, zuerst von Croissant und Betonnière dargestellten Produkte enthalten eigenthümliche, schwach saure Farbstoffe, welche schwefelhaltig sind. Letztere sind im Stande, die Baumwolle im alkalischen Bade direkt anzufärben. Die Nuance ist ein unbestimmtes Braun, wird jedoch durch Metallsalze (wie Kupfer- und Eisensalze) in verschiedener Weise modificirt. Trotz des sehr unangenehmen Geruchs finden diese Produkte eine ziemlich starke Verwendung in der Baumwollfärberei. Man färbt sie direct und nuancirt durch eine Passage von Eisen-, Kupfersalzen oder Kaliumbichromat.

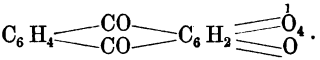
Die so erhaltenen Färbungen besitzen eine grosse Seifenbeständigkeit. Gleich dem Canarin und den baumwollfärbenden Tetrazofarbstoffen dient der auf der Pflanzenfaser fixirte Körper als Beize für basische Farbstoffe; man kann daher mit diesen in beliebiger Weise nachfärben.

Durch Schmelzen von Natriumacetat mit Schwefel erhielt E. Kopp ein Produkt, welches dem Cachou de Laval in seinen Eigenschaften ähnlich war.

Nachträge.

Oxychinonfarbstoffe (*zu Seite 94—95*).

Nach Beobachtungen, die in den Elberfelder Farbenfabriken angestellt wurden, lassen sich alle Oxyanthrachinone, welche den Rest des Chinizarins enthalten, in der Weise oxydiren, dass aus den beiden Parahydroxylen ein neuer Chinonrest entsteht. Diese Körper sind somit Derivate des Anthradichinons:

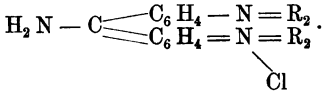


Die Derivate, welche namentlich aus den Penta- und Hexaoxyanthrachinonen entstehen, sind wie diese Beizenfarbstoffe, und zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft sich mit Phenolen und ihren Analogen zu neuen gefärbten Condensationsprodukten zu vereinigen. (D.R.P. 66153. 68114. 70234.)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther der Polyoxyanthrachinone (S. 93) entstehen amidartige Produkte von werthvollen Farbstoffeigenschaften. (D.R.P. 66917. 68112.)

Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin (*zu Seite 103*). Untersuchungen von A. Stock (Journ. f. pr. Chem. 47 p. 401) führten zu Resultaten, welche sich mit der bisher angenommenen Ketonimidformel des Auramins nicht gut in Einklang bringen lassen. Stock stellte ein Acetylphenyl-, ein Methylphenyl- und ein Diphenylauramin dar und bewies dadurch die Existenz einer freien Amidogruppe in dem gewöhnlichen (Tetramethyl) Auramin. Das Auramin besässe demnach eine den Rosanilinfarbstoffen analoge Constitution, gemäss der Formel:



Da die freie Auraminbase sauerstofffrei ist, dürfte dieser die Imidformel zukommen, wie überhaupt eine Tautomerie zwischen beiden Formeln vorzuliegen scheint.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon, welches, an und für sich farblos, sich mit gelber Farbe auf Tanninbeize fixirt, dürfte in letzterer Form eine analog der obigen Auraminformel constituirte Hydroxylverbindung darstellen.

Chinolinfarbstoffe (*zu Seite 244*).

Bischler und Bürkart (Ber. 26. 1349) stellten durch Erhitzen von o Amidoazetophenon mit Ameisensäure ein isomeres Flavanilin dar.

Literaturnachweis.

Die Literaturnachweise sind in folgende Gruppen eingetheilt:

1. Einleitung.
2. Nitrokörper.
3. Azokörper und Hydrazone.
4. Oxychinone und Chinonoxime.
5. Diphenylmethanfarbstoffe.
6. Triphenylmethanfarbstoffe.
7. Chinonimidfarbstoffe.
8. Anilinschwarz.
9. Chinolin-, Acridin- und Thiazolfarbstoffe.
10. Oxyketone und Xanthone.
11. Indigofarbstoffe.
12. Farbstoffe unbekannter Constitution.

Abkürzungen.

Ber. oder B.	= Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Berlin.
Annal.	= Annalen d. Chemie und Pharmazie (jetzt Liebig's Annalen).
Journ. f. pr. Ch. oder Journ. pr.	= Journal für praktische Chemie.
Jahresb.	= Jahresbericht über die Fortschritte d. Chemie (Giessen, Ricker's Verlag).
Friedl.	= Dr. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. (Berlin, Julius Springer, 1888).
D. Pat. oder D.R.P.	= Deutsches Reichspatent.

Einleitung. *1*) Runge, Poggendorff's Annal. 31. pag. 65 und 512; Reichenbach, Schweiger's Journ. f. Ch. 68 p. 1 — *2*) Natanson Annal. 98 p. 297 — *3*) Hofmann Jahresb. 1858 p. 351 — *4*) Renard frères et Franc Brev. d'invent. v. 8. April 1859 nebst 5 Zusatzpatenten — *5*) Gerber-Keller

Brev. d'invent. v. 29. Oct. 1859 — *6*) Medlock Engl. Patent v. 18. Jan. 1860, Nicholson Engl. Pat. v. 26. Jan. 1860 — *7*) Girard u. de Laire Brev. d'invent. v. 26. Mai 1860 — *8*) Brev. d'invent. v. 10. Dec. 1861 — *9*) Kolbe u. Schmitt Annal. 119 p. 169 — *10*) Nicholson Monit. scientif. 7 p. 5; Brev. d'invent. v. 10. Juli 1862 — *11*) Monnet et Dury, Brev. d'invent. v. 30. Mai 1862 — *12*) Wanklyn Engl. Pat. Nov. 1862 — *13*) A. W. Hofmann Compt. rend. 54 p. 428; 56 p. 1033 u. 945; 57 p. 1131; Jahresb. 1862 p. 428; Zeitschr. f. Ch. 1863 p. 393 — *14*) Usèbe, Brev. d'invent. v. 28. Oct. 1862 — *15*) Lightfoot Engl. Pat. v. 17. Jan. 1863; Brev. d'invent. v. 28. Jan. 1863 — *16*) Martius u. Griess Zeitschr. f. Ch. IX p. 132 — *17*) Caro u. Griess Zeitschr. f. Ch. X p. 278 — *18*) Caro u. Wanklyn Journ. f. pr. Ch. 100 p. 49 — *19*) Keisser Brev. d'invent. v. 18. April 1866 — *20*) Girard, de Laire u. Chapoteaut Brev. d'invent. v. 21. März 1866; 16. März 1867 — *21*) Hofmann u. Girard Ber. II p. 447 — *22*) Rosenstiehl Bull. de l. Soc. industr. d. Mulhouse 1869 — *23*) Ber. II p. 14 — *24*) Hofmann u. Geyger Ber. V p. 526 — *25*) Hofmann Ber. VI p. 352 — *26*) E. u. O. Fischer Ann. 194 p. 274 — *27*) D. Patent v. 15. Dec. 1877 No. 1886. — *28*) Ber. IX p. 1035 — *29*) E. u. O. Fischer Ann. 206 p. 130 — *30*) Döbner Ber. XI p. 1236 — *31*) D. Pat. No. 11857 v. 19. März 1880 — *32*) Witt u. Köchlin D. Pat. No. 15915 u. No. 19580 — *33*) Caro u. Kern Americ. Patente v. 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *34*) Witt Färberzeitung 1890 bis 91 H. 1 — *35*) de la Harpe u. van Dorp Ber. 7 p. 1046 — *36*) Gräbe Ber. 25 p. 3146 — *37*) Armstrong Proc. Chem. Soc. 1892 101 — *38*) Witt Ber. 21 p. 325 — *39*) D.R.P. 28753; Friedl. p. 364.

Nitrokörper. *1*) Laurent Annal. 43 p. 219 — *2*) Schmitt u. Glutz Ber. II p. 52 — *3*) Schunck Ann. 39 p. 6; 65 p. 234 — *4*) Piccard Ber. VIII p. 685 — *5*) Martius u. Wichelhaus Ber. II p. 207 — *6*) Martius Zeitschr. für Chem. 1868 p. 80 — *7*) Darmstädter u. Wichelhaus Annal. 152 p. 299 — *8*) D. Patent 10785 v. 28. Dec. 1879; Friedl. p. 327 — *9*) Lauterbach Ber. XIV p. 2028 — *10*) Merz u. Weith Ber. XV p. 2714 — *11*) Gnehm Ber. IX p. 1245 — *12*) Hlasiwetz Annal. 110 p. 289; Baeyer Jahresb. 1859 p. 458 — *13*) Schering D. Patent 15117 u. 15889 — *14*) D.R.P. No. 27271 (erloschen).

Azokörper und Hydrazone. *1*) Liebermann Ber. XVI p. 2858 — *2*) Zincke Ber. XVIII p. 3132 — *3*) Zincke u. Bindewald Ber. XVII p. 3026 — *4*) Spiegel Ber. XVIII p. 1479 — *5*) Griess u. Martius Zeitschr. f. Ch. 1866 p. 132 — *6*) Kekulé Zeitschr. f. Ch. 1866 p. 688 — *7*) Janowsky Ber. XIX p. 2157 — *8*) Grässler D. Pat. 4186; Friedl. p. 439 — *9*) Griess Ber. XV p. 2183 — *10*) Griess Ber. X p. 528 — *11*) Witt Chemikerzeit. 1880 No. 26 — *12*) Witt Ber. XII p. 259 — *13*) Nietzki Ber. X p. 662; X p. 1155 — *14*) Nölting u. Witt Ber. XII p. 77 — *15*) Nietzki Ber. XIII p. 472 — *16*) Nölting u. Forel Ber. XVIII p. 2681 — *17*) Hofmann Ber. X p. 213 — *18*) Witt Ber. X p. 656 — *19*) Mixter Amer. chem. Journ. 5 p. 282

— *20*) Nietzki Ber. XVII p. 345 — *21*) Lippmann u. Tleisner Ber. XV p. 2136; XVI p. 1415 — *22*) Nölting Ber. XVIII p. 1143 — *23*) Annal. 75 p. 74 — *24*) Ann. 135 p. 164 — *25*) Caro u. Griess Zeitschr. f. Ch. 1867 p. 278 — *26*) Buckney Ber. XI p. 1453 — *27*) A. W. Hofmann Ber. X p. 28 — *28*) Griess Annal. 137 p. 60 — *29*) Weselsky u. Benedikt Ber. XII p. 228 — *30*) Perkin u. Church Annal. 129 p. 108 — *31*) Griess Annal. 154 p. 211 — *32*) Kekulé u. Hidegh Ber. III p. 234 — *33*) Kimmich Ber. VIII p. 1026 — *34*) Wallach u. Kiepenheuer Ber. XIV p. 2617 — *35*) Baeyer u. Jäger Ber. VIII p. 148 — *36*) Griess Ber. XI p. 2192 — *37*) Witt Ber. XI p. 2196 — *38*) Jäger Ber. VIII p. 1499 — *39*) Liebermann u. Kostanecki Ber. XVII p. 130 u. 882 — *40*) Wallach u. Schulze Ber. XV p. 3020 — *41*) Mazzara Gaz. chim. It. 9 p. 424 — *42*) Nölting u. Kohn Ber. XVII p. 351 — *43*) Nietzki Ber. XVII p. 344 u. 1350 — *44*) Griess Ber. XVII p. 608 — *45*) Meister, Lucius u. Brüning D. Pat. No. 3229 v. 24. April 1878; Friedl. p. 377 — *46*) Wallach Ber. XV p. 2825 — *47*) D. Patent 5411 v. 12. März 1882; Friedl. p. 358 — *48*) D. Patent No. 20402 v. 30. März 1882; Friedl. p. 373 — *49*) Griess Ber. XIV p. 2032 — *50*) Griess Ber. X p. 527 — *51*) D. Pat. 15250 v. 22. Jan. 1880 — *52*) Stebbins Ber. XIII p. 716 — *53*) Frankland Journ. of Ch. Sc. 37 p. 747 — *54*) D. Patent 15117 v. 10. Dec. 1880; Friedl. p. 324 — *55*) D. Pat. 22707 v. 9. Sept. 1882; Friedl. p. 539 — *56*) Griess Ber. IX p. 627 — *57*) Griess Ber. XVI p. 2028 — *58*) D. Pat. 22714 v. 8. Nov. 1882; Friedl. p. 453 — *59*) Caro u. Schraube Ber. X p. 2230 — *60*) Nietzki Ber. XIII p. 1838 — *61*) D. Patent 18027 v. 18. März 1882; Friedl. p. 364 — *62*) Journ. of chem. Soc. Novemb. 1883; März 1884 — *63*) Witt D. Pat. 26012 v. 27. Febr. 1883; Friedl. p. 391 — *64*) D. Pat. 28753 v. 27. Febr. 1884; Friedl. p. 470 — *65*) Paul D. Pat. 28820 v. 13. Dec. 1883; Friedl. p. 447 — *66*) D. Pat. 31658 v. 14. Juni 1884; Friedl. p. 465 — *67*) D. Pat. 30598 v. 1. Juni 1884; Friedl. p. 552 — *68*) Cassella D. Pat. v. 14. April 1886; Friedl. p. 451 — *69*) Farbwerke Bayer D. Pat. v. 17 März 1885; Friedl. p. 473 — *70*) Farbwerke Bayer D. Pat. v. 18. Nov. 1885; Friedl. p. 488—491 — *71*) Schultz Ber. XVII p. 463 — *72*) Roussin u. Poirrier D. Pat. No. 6715 — *73*) Meister, Lucius u. Brüning D. Pat. No. 3229 v. 24. April 1878 — *74*) Griess Ber. XIII p. 1956 — *75*) Claus u. Oehler Ber. XV p. 312 — *76*) Bayer u. Duisberg Ber. XX p. 1426 — *77*) Weinberg Ber. XX p. 2906 u. 3353 — *78*) D. P. 38735 v. 29. Jan. 1886; Friedl. p. 510 — *79*) Bender u. Schultz Ber. 19 p. 3234 — *80*) Cassella u. Co. D.R.P. v. 26. Sept. 1887; Weinberg Ber. XX p. 3171 — *81*) J. R. Geigy D.R.P. 42006 — *82*) Nietzki D.R.P. 44170 — *83*) Bayer u. Co. D.R.P. 44380 — *84*) Witt Ber. XXIV p. 3154 — *85*) Bayer u. Co. D.R.P. 54116 — *86*) Höchster Farbw. D.R.P. 67563; Bayer u. Co. D.R.P. 68721 — *87*) Fischer u. Hepp Ber. XXVI p. 2231 — *88*) D.R.P. 34294; Ziegler u. Locher Ber. XX p. 834 — *89*) Goldschmidt Ber. XXIV p. 2300 u. XXV p. 1324.

Oxychinone und Chinonoxime. *1*) Rochleder Annal. 80 p. 324 — *2*) Schunck Annal. 66 p. 176; Jahresb. 1855 p. 666 — *3*) Gräbe u. Liebermann Annal. Spl. 7 300; Ber. 2 p. 14, 332, 505; 3 p. 359 — *4*) Baeyer u. Caro Ber. 7 p. 972 — *5*) Schunck Jahresb. 1874 p. 446 — *6*) Schützenberger Farbstoffe (Berlin 1870) 2 114 — *7*) Baeyer Ber. 9 p. 1232 — *8*) Diehl Ber. 11 p. 187 — *9*) Perkin Jahresb. 1874 p. 485 — *10*) Stenhouse Annal. 130 p. 343 — *11*) Perger Journ. f. pr. Ch. 18 p. 184 — *12*) Gräbe u. Liebermann Annal. 160 p. 144 — *13*) Widman Ber. 9 p. 856 — *14*) Engl. Pat. 1936 v. 25. Juni 1869 — *15*) Perkin Engl. Pat. 1948 v. 26. Juni 1869 — *16*) Meister, Lucius u. Brüning Jahresb. 1873 p. 1122 — *17*) Perkin Ber. 9 p. 281 — *18*) Rosenstiehl Bullet. de la Soc. chim. 26 p. 63 — *19*) Schunck u. Römer Ber. 12 p. 584 — *20*) Strecker Annal. 75 p. 20 — *21*) De Lalande Jahresb. 1874 p. 486 — *22*) Vogel Ber. 9 p. 1641 — *23*) Lepel Ber. 9 p. 1845; 10 p. 159 — *24*) Auerbach Jahresber. 1874 p. 488 — *25*) Perkin Jahresber. 1873 p. 450 — *26*) Schunck u. Römer Ber. 9 p. 679; 10 p. 1823; 13 p. 42 — *27*) Caro Ber. 9 p. 682 — *28*) Prudhomme Bullet. de la Soc. de Mulhouse 28 p. 62 — *29*) Gräbe Annal. 201 p. 333 — *30*) Journ. of chem. Soc. 35 p. 800 — *31*) D. Pat. 17695 v. 14. Aug. 1881; Friedl. p. 168 — *32*) Fitz Ber. VIII p. 631 — *33*) Kostanecki Ber. XX p. 3133 — *34*) Fuchs Ber. VIII p. 625 u. 1026 — *35*) Liebermann u. Kostanecki Ber. XVIII p. 2138 — *36*) Jacobsen u. Julius Ber. XX p. 2588 — *37*) Kostanecki Ber. XX p. 3143 — *38*) Hofmann Ber. XVIII p. 46 — *39*) D. Pat. No. 28065 v. 19. Jan. 1884; Friedl. p. 335 — *40*) Ber. XXIII p. 3739 ibid. XXII p. 279 Ref. — *41*) Journ. pr. 43, 237 ibid. 246 — *42*) Journ. pr. 44 p. 103 — *43*) Bamberger u. Kitschelt Ber. XXV p. 133 — *44*) Roussin Jahresber. 1861 p. 955; Aguiar u. Baeyer Ber. IV p. 251 — *45*) Robiquet Annal. 19 p. 204 — *46*) Bad. Anilin u. Sodafabr. Patentanmeldung v. 4. Nov. 91 — *47*) Patentanmeld. v. 21. Oct. 91 — *48*) Liefschütz Ber. XVII p. 893 — *49*) D.R.P. 46654 u. 47252 — *50*) Schmidt u. Gattermann Journ. pr. 44, 103 — *51*) Gräbe u. Philipps Annal. 276 p. 21 — *52*) D.R.P. 55204.

Diphenylmethanfarbstoffe. *1*) D. Pat. 29060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern Amerik. Patent 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *2*) Michler Ber. IX p. 716 — *3*) Kern D. Pat. No. 5430 v. 19. März 1887; Friedl. p. 96; Ber. XIX Ref. p. 889 — *4*) Fehrmann Ber. XX p. 2844 — *5*) Gräbe Moniteur scientif. 1887 p. 600 — *6*) Ziegler u. Locher Ber. XX p. 834 — *7*) Gräbe Ber. XX p. 3260 — *86*) Gerber u. Co. Patentanmeld. v. 6. 9. 1889; Friedl. II p. 64 — *87*) Patentanmeld. Leonhardt u. Co. No. 5765 Kl. 22; Friedl. II p. 63 — *88*) D.R.P. 65739 v. 26. Febr. 1892.

Triphenylmethanfarbstoffe. *1*) D. Pat. 29060 v. 11. März 1884; Friedl. p. 99; Caro u. Kern Amerik. Patente 25. Dec. 1883; 22. April, 8. Juli u. 2. Dec. 1884 — *2*) Böttinger Ber. XII p. 975 — *3*) E. u. O. Fischer Ber. XI p. 950; XII p. 796 u. 2348 — *4*) O. Doebner Ber. XI p. 1236 —

5) O. Fischer Annal. 206 p. 130 — *6*) D. Pat. 4322 v. 26. Febr. 1878; Friedl. p. 40 — *7*) O. Fischer Ber. XIV p. 2521 — *8*) O. Fischer u. J. Ziegler Ber. XIII p. 672 — *9*) D. Pat. 6714 v. 27. Oct. 1878; Friedl. p. 117 — *10*) D. Pat. 10410 v. 10. Juni 1879 — *11*) D. Pat. 4988 v. 6. Juni 1878 — *12*) E. u. O. Fischer Annal. 194 p. 274 — *13*) Dale u. Schorlemer Ber. X p. 1016 — *14*) D. Pat. 16750 v. 8. Febr. 1881; Friedl. p. 57 — *15*) Ph. Greiff D. Pat. 15120 v. 26. Jan. 1881; Friedl. p. 49 — *16*) Rosenstiehl Annal. de Ch. et Phys. (5) 8 p. 192 — *17*) D. Pat. 16710 v. 24. Febr. 1881; Friedl. p. 57 — *18*) D. Pat. 16766 v. 31. Dec. 1881; Friedl. p. 54 — *19*) A. W. Hofmann Ber. VI p. 352 — *20*) Greiff D. Pat. 8251 v. 24. Juni 1879 — *21*) Brunner u. Brandenburg Ber. X p. 1845; XI p. 697 — *22*) O. Fischer u. Körner Ber. XVII p. 98 — *23*) O. Fischer u. Germann Ber. XVI p. 706 — *24*) E. u. O. Fischer Ber. XII p. 798 — *25*) O. Fischer u. Körner Ber. XVI p. 2904 — *26*) Hofmann Ber. XVIII p. 767 — *27*) Lange Ber. XVIII p. 1918 — *28*) Hofmann Compt. rend. 54 p. 428; 56 p. 1033 u. 945; 57 p. 1131; Jahresber. 1862 p. 347 — *29*) Victor Meyer Ber. XIII p. 2343 — *30*) D. Pat. 2096 u. 8764 — *31*) Caro u. Gräbe Annal. 179 p. 203 — *32*) Hofmann u. Girard Ber. II p. 447 — *33*) Hofmann Ber. VI p. 263 — *34*) Beckerhinn Jahresb. 1870 p. 768 — *35*) Schützenberger Matières color. Paris 1867 I p. 506 — *36*) Girard, de Laire u. Chapoteaut Zeitschr. f. Ch. 1867 p. 236 — *37*) Girard u. de Laire Jahresb. 1862 p. 696 — *38*) Hofmann Jahresb. 1863 p. 417 — *39*) Hofman N. Handwörterb. d. Ch. 1 p. 626 — *40*) Bulk Ber. V p. 417 — *41*) E. Kopp Künstl. Farbstoffe p. 319 u. 320 — *42*) Usèbe Journ. f. pr. Chem. 92 p. 337; Lauth Bullet. de la Soc. chim. 1861 p. 78; Franz. Pat. v. 26. Juni 1861 — *43*) Hofmann Ber. III p. 761 — *44*) Kolbe u. Schmitt Annal. 119 p. 169 — *45*) Nencki u. Schmitt Journ. f. pr. Ch. (2) 23 p. 549 — *46*) Gräbe u. Caro Ber. XI p. 1350 — *47*) Liebermann u. Schwarzer Ber. IX p. 800 — *48*) Dale u. Schorlemmer Annal. 166 p. 281; 196 p. 77 — *49*) Zulkowsky Annal. 194 p. 119; 202 p. 184; Ber. X p. 1201 — *50*) Caro u. Wanklyn Journ. f. pr. Ch. 100 p. 49 — *51*) Runge Poggend. Annal. 31 p. 65 u. 512 — *52*) Persoz fils, Pelouze Trait. d. Chim. — *53*) Guinon, Marnas et Bonnet Brev. d'invent. 1862 — *54*) Reichenbach Schweiger's Journ. f. Ch. 68 p. 1 — *55*) Liebermann Ber. IX p. 334 — *56*) Hofmann Ber. XI p. 1455; XII p. 1371 u. 2216 — *57*) Döbner Ber. XII p. 1462; XIII p. 610 — *58*) Baeyer Ber. IV p. 662 — *59*) Claus u. Andreae Ber. X p. 1305 — *60*) Gukassianz Ber. XI p. 1179 — *61*) Rosicki Ber. XIII p. 208 — *62*) Baeyer Annal. 202 p. 68 — *63*) Baeyer Annal. 183 p. 1 — *64*) Hofmann Ber. VIII p. 62 — *65*) Baeyer Ber. IV p. 457; 663 — *66*) Buchka Annal. 209 p. 261 — *67*) Reichl Dingl. Journ. 235 p. 232 — *68*) A. Kern D. Pat. — *69*) Girard u. de Laire Jahresber. 1867 p. 963 — *70*) Farbwerke Höchst D.R.P. 46384 — *71*) Nölting Ber. XXIV p. 3126 — *72*) Heumann Ber. XXI 3001 — *73*) Girard u. de Laire Jahresb. 1867 p. 963 — *74*) Gattermann u. Wichmann Ber. XXII p. 227 — *75*) v. Miller

u. Plöchl Ber. XXIV p. 1700 — *76*) D.R.P. 49970 — *77*) N. Caro Ber. XXV p. 963 u. 2671 — *78*) D.R.P. 52211 — *79*) Baeyer Annal. 212 p. 349 — *80*) R. Meyer Ber. XXI p. 3376 u. XXIV p. 1412 u. 2600 — *81*) D.R.P. 52139 — *82*) D.R.P. 44062 — *83*) D.R.P. 48367 — *84*) D.R.P. 51983 — *85*) Döbner Ber. XV p. 234 — *86*) Gerber u. Co. P.A. v. 6. Sept. 89; Friedl. II p. 64 — *87*) Friedl. II p. 63 — *88*) D.R.P. 65739 R. Geigy — *89*) Albrecht Ber. XXI p. 3292 — *90*) D.R.P. 46384 Höchster Farbwerke — *91*) D.R.P. 58483, 58969, 60606, Bayer u. Co. — *92*) D.R.P. 59868, Ges. chem. Industrie Basel — *93*) Patentanmeld. Bayer u. Co.; Friedl. II p. 51 — *94*) D.R.P. 53937 Höchster Farbwerke — *95*) Friedl. Ber. XXVI p. 172.

Chinonimidfarbstoffe. *1*) Nietzki Ber. 16 p. 464 — *2*) Bindschedler Ber. 16 p. 865 — *3*) Bindschedler Ber. XIII p. 207 — *4*) Witt Ber. XII p. 931 — *5*) Wurster u. Sendtner Ber. XII p. 1803; Wurster Ber. 12 p. 2072 — *6*) Wurster u. Schobig Ber. 12 p. 1809 — *7*) Köchlin u. Witt D. Pat. No. 15915; Friedl. p. 283 — *8*) Witt Journ. of the chem. Ind. 1882 — *9*) Cassella D. Pat. No. 15915; Zusatzp. Friedl. p. 285 — *10*) Schmitt u. Andressen Journ. f. pr. Chem. (2) 24 p. 435 — *11*) Hirsch Ber. 13 p. 1909 — *12*) Möhlau Ber. 16 p. 2845 — *13*) Bernthsen Ber. 17 p. 611 — *14*) Lauth Ber. 9 p. 1035 — *15*) D. Pat. No. 1886 v. 15. Dec. 1877; Friedl. p. 247; Engl. Pat. No. 3751 — *16*) Bernthsen Ber. 16 p. 2903 u. 1025 — *17*) Möhlau Ber. 16 p. 2728 — *18*) Nietzki Ber. 17 p. 223 — *19*) Koch Ber. 12 p. 592 — *20*) D. Pat. No. 12932 v. 14. Juli 1880; Friedl. p. 259 — *21*) Mühlhäuser D. Pat. No. 23291 v. 3. Jan. 1883 — *22*) O. N. Witt Ber. 12 p. 939 — *23*) O. N. Witt Journ. of the chem. Ind. 1882 — *24*) Hofmann u. Geyger Ber. 5 p. 526 — *25*) Witt Ber. 18 p. 1119 — *26*) Privatmittheilung — *27*) A. W. Hofmann Bericht 2 p. 374 — *28*) Perkin Jahresber. 1859—1863; Proc. of R. Soc. 35 p. 717 — *29*) Meldola Ber. 12 p. 2065 — *30*) Liebermann Ber. 7 p. 247 u. 1098 — *31*) Weselsky Ann. 162 p. 273 — *32*) H. Köchlin D. Pat. No. 19580 v. 17. Dec. 1881; Friedl. p. 269 — *33*) Weselsky u. Benedikt Wiener Monatsh. I, p. 886; Ber. 14 p. 530 — *34*) Brunner u. Krämer Ber. 17 p. 1847 — *35*) Bindschedler u. Busch D. Pat. No. 14622 — *36*) Bernthsen Annal. 230 p. 73 u. 211 — *37*) Witt Ber. 18 p. 1119 — *38*) Witt Ber. 19 p. 441 — *39*) Bernthsen Ber. 19 p. 2604; Annal. 236 p. 332 — *40*) Witt Ber. 19 p. 2791 — *41*) Nietzki Ber. 19 p. 3017 u. 3136 — *42*) Witt Ber. 19 p. 3121 — *43*) Nietzki Ber. 19 p. 3017 — *44*) Julius Ber. 19 p. 1365 — *45*) Witt Ber. X p. 873 — *46*) Wiener Monatsh. Juli 1884 — *47*) Pat. No. 38573 v. 25. Dec. 1885; Friedl. p. 254 — *48*) R. Nietzki Ber. X p. 1157 — *49*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1590 — *50*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1598 — *51*) Nietzki u. Otto Ber. XXI p. 1736 — *52*) Witt Ber. XXI p. 719 — *53*) Annal. 251 p. 1 — *54*) D.R.P. 38573 Höchster Farbwerke — *55*) D.R.P. 45839 Bad. Anilin u. Sodaf. — *56*) Patentanmeld. C 3264; Friedl. II p. 156 — *57*) R. Nietzki D.R.P. 73556 v. 8. 2. 93 — *58*) D.R.P. 45268 Bad. Anilin u. Sodaf. — *59*) Nietzki u. Bossi Ber. XXV

p. 2994 — *60*) Witt Ber. XXIII p. 2224 — *61*) P. A. 3142 Kl. 22; Friedl. II p. 164 — *62*) Nietzki, Dietze u. Mäckler Ber. XXII p. 3020 — *63*) Nietzki Ber. XXIV p. 3360 — *64*) Nietzki u. Mäckler Ber. XXIII p. 718 — *65*) Möhlau Ber. XXV p. 1055 — *66*) G. Fischer Journ. pr. 19 p. 317 — *67*) Seidel Ber. XXIII p. 182 — *68*) Fischer u. Hepp Ber. XXIII p. 845 — *69*) Kehrmann u. Messinger Ber. XXIII p. 2446 — *70*) Fischer u. Hepp Ber. XXII p. 355 — *71*) Griess Ber. V p. 202 — *72*) Nietzki Ber. XXII p. 3039 — *73*) Nietzki u. Ernst Ber. XXIII p. 1852 — *74*) Nietzki u. Hasterlick XXIV p. 1337 — *75*) Kehrmann u. Messinger Ber. XXIII p. 2447 — *76*) Kehrmann u. Messinger Ber. XXIV p. 2167 — *77*) Fischer u. Hepp Ber. XXVI p. 2635 — *78*) Fischer u. Hepp Ber. XXVI p. 1194 — *79*) Caro u. Dale Dingler's Journ. 159 p. 465 — *80*) Griess u. Martius Zeitschr. f. Chem. 1866 p. 136 — *81*) Hofmann u. Geyger Ber. V p. 572 — *82*) v. Dechend u. Wichelhaus Ber. VIII p. 1609 — *83*) Witt Ber. XVII p. 74 — *84*) Witt u. Thomas Chem. Soc. 1883 p. 112 — *85*) Caro, Fehling's Handwörterbuch Art. Indulin — *86*) Fischer u. Hepp Annal. 262 p. 262 — *87*) Fischer u. Hepp Annal. 272 p. 311 — *88*) D.R.P. 50534 Höchster Farbw. — *89*) Weinberg Amerik. Patent 395300 D.R.P. 47549; Friedl. II p. 181 — *90*) D.R.P. 36899 Dahl u. Co. — *91*) Fischer u. Hepp Annal. 256 p. 236 — *92*) Kehrmann u. Messinger Ber. XXIV p. 584 u. 2167 — *93*) D.R.P. 55227 Kalle u. Co. — *94*) D.R.P. 45370 Bad. An. u. Sodaf. — *95*) D.R.P. 63181 Kalle u. Co. — *96*) Fischer Ber. XXIV p. 719 — *97*) Kehrmann u. Messinger Ber. XXIV p. 1239 — *98*) Fischer u. Hepp Ber. XXIII p. 2789 — *99*) Patentanmeld. 3264 Kl. 22; Friedl. II p. 156 — *100*) D.R.P. 38979; Friedl. I p. 266 — *101*) Nietzki u. Simon unpublicirte Beobachtung — *102*) Fischer u. Hepp Ber. XXVI p. 1655 — *103*) D.R.P. 40886.

Anilinschwarz. *1*) Lauth Bullet. d. l. Soc. Chim. Dec. 1864 — *2*) Casthelaz Deutsch. Industriez. 1874 — *3*) Persoz Deutsch. Industriez. 1868 — *4*) E. Kopp Moniteur scientif. 1861 p. 79 — *5*) Rich. Meyer Ber. 9 p. 141 — *6*) Fritzsche Journ. f. pr. Ch. 28 p. 202 — *7*) Lightfoot Jahresber. 1872 p. 1076 — *8*) Witz Jahresber. 1877 p. 1239 — *9*) R. Nietzki unpublicirte Beobachtungen — *10*) Coquillon Compt. rend. 81 p. 404 — *11*) Nietzki Ber. 9 p. 616 — *12*) R. Kayser Verh. d. Kgl. Gewerbemuseums z. Nürnberg 1877 — *13*) Witt u. Thomas Ber. 16 p. 1102 — *14*) Calvert, Lowe, Clifft Engl. Patent v. 11. Juni 1860 — *15*) Goppelsröder Jahresber. 1876 p. 702 — *16*) Caro Privatmittheilung — *17*) Nietzki Ber. 17 p. 223 — *18*) Nietzki Ber. 9 p. 1168 — *19*) Lauth Bull. d. l. Soc. chim. Dec. 1864 — *20*) Cordillot Monit. scientif. 6 p. 569 — *21*) Caro u. Dale Dingl. Journ. 159 p. 465 — *22*) Martius u. Griess Zeitschr. f. Chemie 1866 p. 136 — *23*) Hofmann und Geyger Ber. 5 p. 472 — *24*) v. Dechend und Wichelhaus Ber. 8 p. 1609 — *25*) Städeler Dingl. Journ. 177 p. 395 — *26*) Witt Ber. 17 p. 74 — *27*) Witt und Thomas Chem. Soc. 1883 p. 112 — *28*) Kimmich Ber. 8 p. 1028 — *29*) Caro, Neues

Handwörterb. d. Chem. Art. Indulin — *30*) Coupier Franz. Patent No. 77854 — *31*) Just. Wolff Chem. News 40 p. 4 — *32*) Kruis Jahresber. 1874 p. 1217 — *33*) Suida u. Lichti Wagner's Jahresber. 1884 p. 546 — *34*) Nietzki Ber. 11 p. 1094; Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleisses Berlin 1877.

Chinolin- Acridin- u. Thiazolfarbstoffe. *1*) Jacobsen u. Reimer Ber. 16 p. 1082 — *2*) Hofmann Jahresb. 1862 p. 351 — *3*) Nadler u. Merz Jahresb. 1867 p. 512 — *4*) Hoogewerf und v. Dorp Ber. 17 Ref. p. 48 — *5*) Williams Chem. News 2 p. 219 — *6*) E. Jacobsen D. Pat. 23962 v. 16. Dec. 1882; 23188 v. 4. Nov. 1882; Friedl. p. 161 — *7*) Jacobsen u. Reimer Ber. 16 p. 2604 — *8*) Fischer u. Rudolf Ber. 15 p. 1500; Fischer u. Besthorn Ber. 16 p. 68 — *9*) Fischer u. Taeuber Ber. 17 p. 2925 — *10*) Fischer u. Bedall Ber. 15 p. 684 — *11*) Hofmann Jahresb. 1862 p. 346; Ber. 2 p. 379 — *12*) Fischer u. Körner Ber. 17 p. 203 — *13*) Anschütz Ber. 17 p. 434 — *14*) Renouf Ber. 16 p. 1304 — *15*) A. W. Hofmann Ber. 20 p. 5 — *16*) Hlasiwetz u. Gilm Annalen, Supl. II. 191 — *17*) Weidel Ber. XII p. 410 — *18*) Fürth Wiener Monatshefte 2 p. 416 — *19*) Boedecker Annal. 24 p. 228 — *20*) Büchner Annal. 69 p. 40 — *21*) Oehler Patentanmeldung v. 27. Juli 1887; Friedl. 167 — *22*) Perkin Chem. Soc. Journ. 1890 p. 991 — *23*) D.R.P. 52324; Friedl. II. 109 — *24*) D.R.P. 59179 — *25*) D.R.P. 49850 Höchster Farbw. — *26*) D.R.P. 35790 Dahl u. Co. — *27*) D.R.P. 51738; Friedl. II p. 299 — *28*) D.R.P. 53935; Friedl. II p. 297 — *29*) D.R.P. 65402 Bayer u. Co. — *30*) Gattermann Ber. XXII p. 424 u. 1064; Jacobsen Ber. XXII p. 331; Anschütz u. Schulz Ber. XXII p. 581; Green Ber. XXII p. 969 u. Ref. p. 569.

Oxyketone und Xanthone. *1*) Stenhouse Annal. 51 p. 423 — *2*) Erdmann Journ. f. pr. Ch. 33 p. 190 — *3*) Baeyer Annal. 155 p. 257 — *4*) Gräbe u. Ebrard Ber. XV 1675 — *5*) Schmidt Annal. 93 p. 88 — *6*) Spiegel Ber. XV 1964 — 7) Gräbe Ber. XIX 2607 — *8*) v. Kostanecki Ber. 19 p. 2918 — *9*) Wichelhaus u. Salzmann Ber. X 1397 — *10*) Gräbe Ber. XIX 2607 — *11*) Bohn u. Gräbe Ber. XX 2327 — *12*) D. Patent 37934 v. 20. April 1886 Ber. XX Ref. 34; Friedl. p. 567 — *13*) Prochoroff u. Miller Dingler's Journ. 253 p. 130 — *14*) Mackognikow Journ. d. russ. Chem. Ges. 1884 p. 380 — *15*) Lindow ebendas. 1884 p. 271 — *16*) Liebig Poggend. Annalen 15 p. 546 — *17*) Prout Ann. d. chim. et phys. 11 p. 48 — *18*) Liebig u. Wöhler Annal. 26 p. 319 — *19*) Fritzsche Annal. 32 p. 316 — *20*) Beilstein Annal. 107 p. 176 — *21*) Nencki u. Sieber Journ. pr. 23 p. 147 — *22*) D.R.P. 50238 — *23*) D.R.P. 49149 Bad. Anilinf. — *24*) Gräbe Annal. 254 p. 265 — *25*) v. Kostanecki und Nessler Ber. XXIV 3980 — *26*) Wöhler u. Merklin Annal. 55 p. 129 — *27*) Schiff Ber. XII 1553 — *28*) D.R.P. 52927 Bayer u. Co. — *29*) v. Kostanecki Ber. XX 3134 — *30*) Jakobsen u. Julius Ber. XX 2588.

Indigfarbstoffe. *1*) Baeyer Annal. Suppl. 7 p. 56 — Baeyer Ber. XV

785 — *2*) Nencki Ber. VII 1593, VIII 336 — *3*) Engler u. Jäneke Ber. IX 1411 — *4*) Nencki Journ. f. pr. Ch. (2) 17, 98 — *5*) Baeyer u. Emmerling Ber. II 680 — *6*) Baeyer u. Caro Ber. X 692 u. 1262 — *7*) Morgan Jahresb. 1877. 788 — *8*) Widman Ber. XV 2547 — *9*) Lipp Ber. XVII 1072 — *10*) Hofmann u. Königs Ber. XVI 738 — *11*) Forrer Ber. XVII 984 — *12*) Baumann u. Tiemann Ber. XII 1192, XIII 415 — *13*) Baeyer Ber. XIV 1741 — *14*) Baeyer u. Knop Annal. 140. 29 — *15*) Suida Ber. XI 584 — *16*) Erdmann Journ. f. pr. Ch. 24, 11. Laurent ibid. 25. 434 — *17*) Baeyer Ber. XI 1228 — *18*) Friedländer u. Ostermaier Ber. 14. 1921 — *19*) Baeyer Ber. XIII 2259 — *20*) Friedländer u. Wleügel Ber. XVI 2227 — *21*) E. v. Meyer Ber. XVIII Ref. 274, Journ. f. pr. Ch. 30 (2) 467 — *22*) Baeyer Ber. XII 456 — *23*) Baeyer u. Oekonomides Ber. XV 2093 — *24*) Baeyer u. Comstock Ber. XVI 1704 — *25*) Gabriel Ber. XVI 518 — *26*) Claisen u. Shadwell Ber. XII 350 — *27*) Baeyer Ber. XV 50. 746 — *28*) Baeyer Ber. XV 775 — *29*) Schunck Phil. Magazin (4) X 73. XV 29. CXVII 283. Jahresb. 1855 p. 660. 1858 p. 465 — *30*) Fritzsche Ann. 44. 290 — *31*) Sommaruga Annalen 195. 305 — *32*) Schwarz Jahresb. 1863 S. 557 — *33*) Baeyer Ber. XII 1315 — *34*) Crum. Berzelius Jahresber. 4. 189. Berzelius. Berz. Jahresb. 4. 190 — *35*) Dumas Annal. 48. 257 — *36*) Loew Ber. XVIII 950 — *37*) Deutsches Patent 32238 v. 28. März 1884; Friedl. p. 145 — *38*) Baeyer u. Emmerling Ber. III 514 — *39*) Engler u. Emmerling Ber. III 885 — *40*) Nencki Ber. VIII 727. VII 1593. IX 299 — *41*) D. Pat. 11857 v. 19. März 1880; Friedl. p. 127 — *42*) Glaser Annal. 143 p. 325. 147 p. 78. 154 p. 137 — *43*) D. Patent 19266 v. 23. Dec. 1881; Friedl. p. 136; D. Patent 19768 v. 24. Febr. 1882; Friedl. p. 140 — *44*) Baeyer u. Drewsen Ber. XV 2856 — *45*) Baeyer u. Drewsen Ber. XVI 2205 — *46*) D. Patent 20255 v. 24. März 1882; Friedl. p. 141 — *47*) Claisen Ber. XIV 350, 2460, 2468 — *48*) Meister, Lucius u. Brüning D. Patent v. 2. Juli 1882; Friedl. p. 142 — *49*) D. Patent 21592 v. 12. Aug. 1882; Friedl. p. 138 — *50*) Gevekoht, Annal. 221, 330. D. Patent 23785 v. 13. Jan. 1883; Friedl. p. 139 — *51*) Baeyer u. Bloem Ber. 17. 963 — *52*) P. Meyer Ber. XVI 2261. D. Patent 25136 v. 2. März 1883. 27979 v. 22. Dec. 1883; Friedl. p. 148 u. 149 — *53*) Kekulé Ber. II 748 — *54*) Baeyer Ber. XVI 769 — *55*) Baeyer Ber. XVI 2188 — *56*) Baeyer Ber. XV 782 — *57*) Compt. rend. XII 539 — *58*) Baeyer u. Lazarus Ber. XVIII 2637 — *59*) Baeyer Ber. XIII 2254 — *60*) Forrer Ber. XVII 975 — *61*) Schunck Mem. of Manchester Phil. Soc. (2) XIV 185—237. Ber. XII 1220 — *62*) Liubawin Journ. d. russ. ch. G. 13. 559 — *63*) Schützenberger Jahresb. 1877. 511. Giraud Jahresb. 1880. 586 — *64*) E. Fischer Ber. XIX 1563; XVII 559 — *65*) Liebermann Ber. XXIV 4130 — *66*) Liebermann Ber. XXI 442 — *67*) Heumann Ber. XXIII p. 3043; D.R.P. 54626 u. 55988 — *68*) Ber. XXIV p. 977 — *69*) Heumann Ber. XXIII p. 3431 — *70*) Heymann Ber. XXIV p. 1476 u. 3066 — *71*) Flimm Ber. XXIII p. 57.

Farbstoffe unbekannter Constitution. *1)* Chevreul Ann. d. chim. et phys. (2) 82 p. 53—126; Leçons de chimie à la teinture II; Journ. de chim. méd. VI 157 — *2)* Erdmann Annal. 44 p. 292 — *3)* Hesse Annal. 109. 332 — *4)* Rammelsberg Jahresb. 1857 490 — *5)* Reim Ber. IV p. 329 — *6)* Buchka Ber. XVII 683 — *7)* Halberstadt u. Reiss Ber. XIV p. 611 — *8)* Hummel und Perkin Ber. XV 2344 — *9)* E. Kopp Ber. VI 447 — *10)* Bolley Journ. f. pr. Ch. 153 p. 351 — *11)* Liebermann u. Burg Ber. IX 1885 — *12)* Benedikt Annal. 178. 100 — *13)* Dralle Ber. XVII 372 — *14)* Buchka und Erck Ber. XVIII 1138 — *15)* Wiedemann Ber. XVII 194 — *16)* Loewe, Fresenius Zeitschr. 14 p. 119 — *17)* Wagner Journ. f. pr. Ch. 51 p. 82 — *18)* Hlasiwetz u. Pfaundler Annal. 127 p. 353 — *19)* Benedikt Ber. VIII 606 — *20)* Koch Ber. V 285 — *21)* Hlasiwetz Annal. 112. 109 — *22)* Zwenger u. Dronke Annal. Suppl. 1. 267 — *23)* Bolley Annal. 37. 101 — *24)* Rigaud Annal. 90. 283 — *25)* Liebermann u. Hamburger Ber. XII 1179 — *26)* Rochleder Jahresb. 1859 523 — *27)* Bolley Annal. 115 p. 54 — *28)* Hlasiwetz und Pfaundler Jahresb. 1864 p. 560. Stein Jahresb. 1862 p. 500 — *29)* Stein Journ. f. pr. Ch. 58 p. 309 — *30)* Bornträger Annal. 82 p. 197 — *31)* Hlasiwetz Annal. 96. 123 — *32)* Kane Berzelius Jahresb. 24. 505. Gelatly Jahresb. 1885 473 — *33)* Schützenberger Jahresb. 1868 p. 774 — *34)* Liebermann u. Hörmann Annal. 196. 307 — *35)* Smorawsky Ber. XII p. 1595 — *36)* Moldenhauer Annal. 100 p. 180; Journ. f. pr. Ch. 70 p. 428 — *37)* Rochleder Zeitschr. f. Chem. 1866 p. 602 — *38)* Schützenberger u. Paraf Jahresb. 1861 p. 707. Bullet. de la Soc. chimique 1861. 18 — *39)* Schützenberger u. Bertêche Bullet. d. Mulhouse 35 p. 455. Jahresb. 1868 p. 776 — *40)* Stenhouse Annal. 51 p. 423 — *41)* Erdmann Journ. f. pr. Ch. 33 p. 190 — *42)* Baeyer Annal. 155 p. 257 — *43)* Gräbe u. Ebrard Ber. XV 1675 — *44)* W. Schmidt Annal. 94 p. 88 — *45)* Spiegel Ber. XV 1964 — *46)* Wichelhaus und Salzmann Ber. X p. 1397 — *47)* Gräbe Ber. XIX 2607 — *48)* Piccard Journ. f. pr. Ch. 1861 p. 709 — *49)* Mylius Journ. f. pr. Ch. 1864 p. 546 — *50)* Stein Jahresb. 1867 p. 731 — *51)* Etti Ber. XI p. 864 — *52)* Piccard Ber. VI 884 — *53)* Daube Ber. III 609 — *54)* Iwanow-Gajewsky Ber. III 624 — *55)* Kachler Ber. III 713 — *56)* Jackson Ber. XIV 485 — *57)* Wackenroder, Berz. Jahresb. 12. 277 — *58)* Zeise, Annal. 62. 202 — *59)* Husemann Annal. 117. 200 — *60)* Kane Annal. 39. 25 — *61)* Robignet Annal. 15. 292 — *62)* Dumas Annal. 27. 147 — *63)* Liebermann Ber. VII 247, VIII 1649 — *61)* Wartha Ber. IX p. 217 — *62)* Schlieper Annal. 58 p. 362 — *63)* Malin Annal. 136 p. 117 — *64)* Luynes Jahresb. 1864 551 — *65)* Leo Meyer Jahresb. 1847 p. 784 — *66)* Weyermann u. Häfely Annal. 74 p. 226 — *67)* Franchimont Ber. XII p. 14 — *68)* Pelletier Annal. 58 p. 27 — *69)* Bolley u. Wydler Annal. 62 p. 141 — *70)* Carnelutti u. Nasini Ber. 13 p. 1514 — *71)* Quadrat Jahresb. 1851 p. 532 — *72)* Weiss Zeitschr. f. Ch. 1865 p. 552 — *73)* L. Meyer u. Rochleder Journ. f. pr. Ch. 24 p. 1

— *74*) R. Kayser Ber. XVII p. 2228 — *75*) Cloëz u. Guignet Jahresb. 1872 p. 1068 — *76*) Kayser Ber. XVIII p. 3417 — *77*) Schaller Jahresb. 1864 p. 410; Zeitschr. f. Chem. 1865 p. 140 — *78*) Warren d. l. Rue Annal. 64 p. 1 — *79*) Schützenberger Jahresb. 1858 — *80*) Hlasiwetz u. Grabowsky Annal. 141 p. 329 — *81*) Will u. Leymann Ber. XVIII 3180 — *82*) Liebermann u. v. Dorp Annal. 163 p. 105 — *83*) Liebermann Ber. XVIII 1975 — *84*) Lacaze Duthiers, Wagner's Jahresb. 1860 p. 488 — *85*) Schunck Ber. XII p. 1359 — *86*) Perrins Annal. Suppl. II p. 171 — *87*) Fleitmann Annal. 59 p. 160 — *88*) Hlasiwetz u. v. Gilm Annal. Suppl. II p. 191 — *89*) Weidel Ber. XII p. 410 — *90*) Fürth Wiener Monatsh. 2 p. 416 — *91*) Boedecker Annal. 24 p. 228 — *92*) Büchner Annal. 69 p. 40 — *92*) R. Meyer Ber. XII p. 1393 — *93*) Liebermann u. Römer Ber. XX p. 2428 — *94*) J. Schmid Ber. XIX p. 1734 — *95*) R. E. Schmidt Ber. XX p. 1285 — *96*) Arnaud Compt. rend. 102 p. 1119 — *97*) Witt Ber. VII p. 1530 u. 1746 — *98*) Bizio Ber. VI p. 142 — *99*) Prochoroff u. Miller Dingler's Journal 253 p. 130 — *100*) Markognikoff Journ. d. russ. Chem. G. 1884 p. 380 — *101*) Lindow ibid. 1884 271 — *102*) Prout Annales de Chim. et Phys. 32 p. 316 — *103*) Liebig u. Wöhler Annal. 26 p. 319 — *104*) Fritsche Annal. 32 p. 316 — *105*) Beilstein Annal. 107 p. 176 — *106*) v. Miller u. Rhodę Ber. XXVI 2647 — *107*) Herzig Wiener Monatshefte 9 p. 548. ibid. 12. 172.

NEW YORK BOTANICAL GARDEN LIBRARY CHEMISTRY, N. G.

Sachregister.

A.

Acridinfarbstoffe 241, 247.
Acridingelb 249.
Aethoxybenzidin 72.
Aethylgrün 126.
Aldehydgrün 138.
Aldehydviolett 138.
Alizarin 83.
Alizarin S 89.
Alizarincyanin 94.
Alizarinblau 95.
Alizarinblau S 96.
Alizarinbordeaux 93.
Alizarinbraun 92.
Alizaringelb A 261.
Alizaringelb G 60.
Alizaringelb R 60.
Alizaringrün 96.
Alizarinindigblau 96.
Alizarinorange 89.
Alizarinsulfosäure 89.
Alkaliblau 136.
Alkannin 304.
Amaranth 56.
Amethystviolett 210.
Amidoazobenzol 36.
Amidoazobenzolsulfosäuren 37.
Amidoazoverbindungen 36.
Amidoazonaphtalin 44.
Amidoazotoluol 40.
Amidoazotoluolbenzol 40.
Amidoazoxylol 41.
Amidobenzol-Azo-Disulfo-β Naphtol 54.
Amidonaphtolsulfosäuren 71.
Amidophenazin 195.
Amidophenylessigsäure 268.
Amidephenylindulin 221.
Anilinblau 133.
Anilinschwarz 232.
Anilinschwarz, Anwendung 237.
Anisolroth 56.
Anthracenblau 94.
Anthracenbraun 92, 94.
Anthracengelb (Bayer) 265.
Anthracenviolett 145.
Anthrachinonfarbstoffe 82.
Anthrachryson 93.
Anthragallol 92.
Anthranilcarbonsäure 269.
Anthrapurpurin 91.
Aposafranin 211.
Auramin 103, 312.
Aurantia 27.
Aurin 141.
Aurin-Tricarbonsäure 144.
Azarin 74.
Azinfarbstoffe 191.
Azoanilin 42.
Azobenzol-α Naphtol 53.
Azobenzol-β Naphtol 53.
Azoblau 73.
Azocarmin 226.
Azoflavin 39.
Azogrün 118.
Azofarbstoffe 29.
Azofarbstoffe aus Amidoazoverbindungen 64.
Azofarbstoffe aus Carbonsäuren 58.
Azofarbstoffe aus β Naphtoldisulfosäuren 55.
Azofarbstoffe. Erzeugung auf der Faser 75.
Azofarbstoffe. Technische Darstellung 35.
Azofuchsin 61.
Azolitmin 302.
Azonaphtalin-Resorcin 46.
Azophenole 46.
Azorubin 58.
Azoschwarz 67.
Azoviolett 73.
Azylin 42.

B.

Baslerblau 227.
Benzaurin 145.
Benzazurin 73.

Benzenylamidomerkaptan 256.
Benzidinazofarbstoffe 69.
Benzobraun 74.
Benzoflavin 250.
Benzol-Azonaphtylamin 43.
Benzolazobenzolazo-βNaphtol 64.
Benzolazobenzol-Azoparakresol 66.
Benzolazobenzol-Azophenylendiamin 66.
Benzolazobenzol-Azophenol 64.
Benzoorange 73.
Benzopurpurin 69, 73.
Berberin 246.
Biebricher Scharlach 65.
Bindschedler's Grün 164.
Bismarckbraun 43.
Bittermandelölgrün 113, 114.
Bixin 296.
Blauholzextrakt 290.
Blauholzschwarz 291.
Blauschwarz 68.
Bordeaux B 56, 57.
Bordeaux S 56.
Brasileïn 292.
Brasilin 291.
Brillantazurin 74.
Brillantcroceïn 65.
Brillantcongo 73.
Brillantgelb 73.
Brillantgrün 115.
Brillantscharlach 58.
Bromcarmin 308.

C.

Cachou de Laval 311.
Canarin 288.
Carmin 309.
Carminroth 307.
Carminsäure 306.
Carotin 5.
Carthamin 303.
Chinesisches Grün 305.
Chinolinfarbstoffe 241, 242, 312.
Chinolingelb 244.
Chinolinroth 243.
Chinonoxime 97.
Chinophtalon 244.
Chinoxalinfarbstoffe 229.
Chloramingelb 258.
Chromogen 3.
Chromophor 3.
Chromotrope 61.
Chromotropsäure 61, 62.
Chryoidin 41.
Chrysamin 73.
Chrysanilin 250.
Chrysin 298.
Chrysophenin 73.
Chrysophenol 252.
Chrysotoluidin 133.
Citronin 39.
Claytongelb 259.
Coeruleïn 157.
Coccinin 56, 307.
Cochenille 306.
Congocorinth 73.
Congogelb 73.
Congoroth 69, 73.
Corallin 142.
Croceïn 3 B u. 3 B 65.
Croceïn 3 B X 67.
Croceïn Orange 54, 55.
Crocetin 305.
Crocin 304.
Curcumin 300.
Cyanamin 181.
Cyanine 242.
Cyanosin 155.
Cyclamin 155.

D.

Dehydrothioparatoluidin 256.
Delphinblau 189.
Dibenzoylindigblau 273.
Diamantgelb 60.
Diamantschwarz 68.
Diaminblau 74.
Diaminechtroth 73.
Diamingrün 74.
Diaminreinblau 74.
Diaminroth 73.
Diaminscharlach 73.
Diaminschwarz 73.
Diäthylindigblau 286.
Diacetylindigblau 273.
Diacetylindigweiss 274.
Diamidoacridine 249.
Diamidoazine 198.
Diamidoazobenzol 41.
Diamidoazotuluol 43.
Diamidoazooxybenzol 72.
Diamidocarbazol 72.
Diamidodiphenylamin 161.
Diamidodiphenylharnstoff 72.
Diamidodiphenylmethan 101.
Diamidophenylacridine 250.

LIBRARY U. C. CHEM. BLDG.

Diamidostilben 72.
Diamidotriphenylmethan 112.
Dianisidin 72.
Diazoresorufin 183.
Diazoresorcin 185.
Diisatogen 271.
Dimethylamidoazobenzol 38.
Dimethylamidoazobenzolsulfosäure 38.
Dimethyl-p Amidobenzoësäurechlorid 103.
Dimethyldiamidooxazon 187.
Dimethylsafranin 209.
Dinitrodibromfluoresceïn 154.
Dinitrokresol 25.
Dinitronaphtol 26.
Dinitronaphtolsulfosäure 26.
Dinitrophenolsulfosäure 25.
Dinitrosoresorcin 98.
Dioxazine 202.
Dioxin 99.
Dioxindol 268.
Dioxyanthrachinone 82.
Dioxyazobenzol 45.
Dioxycumarin 265.
Dioxynaphtalinfarbstoffe 60.
Dioxynaphtochinon 81.
Diphenin 42.
Diphenylaminblau 138.
Diphenylmethan 100.
Diphenylmethanfarbstoffe 100.
Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 140.
Disazofarbstoffe 62.

E.

Echtgelb 37.
Echtgrün 98.
Echtroth 57.
Ellagsäure 264.
Eosin 151.
Eosin-Aether 153.
Eosinscharlach 154.
Erica 259.
Erythroleïn 302.
Erythrolitmin 302.
Erythrosin 153.
Eupittonsäure 143.
Eurhodine 195.
Eurhodole 200.
Euxanthinsäure 262.
Euxanthon 261.
Euxanthonsäure 262.

F.

Farbstoffe, Eintheilung in Gruppen 23.
Farbstoffe, künstliche, Geschichte 18 bis 21.
Farbstofftheorie 3, 5.
Färbung, Theorie der 4, 6.
Fernambukholz 291.
Firnblau 117.
Fisetholz 294.
Fisetin 294.
Flavanilin 244.
Flaveosin 254.
Flavin 296.
Flavopurpurin 91.
Florentinerlack 310.
Fluoran 149.
Fluoresceïn 150.
Fluorescirendes Blau 185.
Fluorindine 230.
Formaldehyd-Rosanilinverfahren 121.
Formylviolett 125.
Fuchsin S 130.
Fuchsin 127.
Fuchsia 209.
Fustin 294.

G.

G Säure 51.
Gallacetophenon 261.
Gallaminblau 189.
Galleïn 157.
Gallocyanin 188.
Galloflavin 264.
Gallothionin 176.
Gelbholz 293.

H.

Hämateïn 290.
Hämatoxylin 289.
Helianthin 38.
Heliotrop 73.
Hessisch Gelb 73.
Hessisch Purpur 73.
Hessisch Violett 73.
Hexamethylpararosanilin 124.
Hexanitrodiphenylamin 27.
Hexaoxyanthrachinon 94.
Hexaoxymethylaurin 143.
Hexaoxymethyl-Pararosanilin 144.
Hofmanns Violett 132.
Hydrazoanilin 42.
Hydrazonfarbstoffe 77.

I.

Jaune indien 262.
Jetschwarz 68.
Imidothiodiphenylimid 175.
Indamine 162, 164.
Indamin-Thiosulfosäure 172.
Indazin 222.
Indigblau 271.
Indigblau, Synthesen 277.
Indigblausulfosäuren 274.
Indiggruppe, Constitution 282.
Indigo, Verwendung in der Färberei 275.
Indigocarbonsäure 276.
Indigocarmin 274.
Indigoersatz 291.
Indigofarbstoffe 266.
Indigosalz 276.
Indigpurpurin 277.
Indigroth 277.
Indigweiss 273.
Indirubin 277.
Indogenide 284.
Indoin 276.
Indol 266.
Indone 218.
Indophenin 268.
Indophenole 165.
Indoxanthinsäure 271.
Indoxyl 267.
Indoxylsäure 268.
Indoxylschwefelsäure 268.
Indulin, einfachstes 221.
Induline 217.
Jodfluoresceïn 153.
Jodgrün 131.
Isatin 269.
Isatinchlorid 269.
Isatinsäure 270.
Isatogensäure 271.
Isomorin 293.
Isonaphtazarin 82.
Isopurpurin 91.
Isopurpursäure 28.
Isorosinduline 227.

K.

Kaiserroth 154.
Kreuzbeeren 298.
Krystallponceau 56, 57.
Krystallviolett-Hexamethylpararosanilin 124.

L.

Lak-Dye (Lak-Lak) 310.
Lakmus 302.
Lauth'sches Violett 170.
Leukokörper 2.
Liebermann's Phenolfarbstoffe 190.
Lokaetin 305.
Lokaïn 305.
Lo Kao 305.
Lokaonsäure 305.
Luteolin 296.
Lutetienne 154.

M.

Magdalaroth 214.
Malachitgrün 113, 114.
Maklurin 294.
Martiusgelb 26.
Mauvanilin 133.
Mauveïn 215.
Meldolablau 179.
Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins 172.
Methylenblau 171.
Methylengrün 174.
Methylenroth 177.
Methylgrün 125.
Methylrosaniline 131.
Methylviolett 121.
Morin 293.
Murexid 288.
Muscarin 180.

N.

Naphtalinazo-β Naphtol 56.
Naphtazarin 81.
Naphtinduline 228.
Naphtochinonoxime 98.
Naphtolazofarbstoffe 46.
Naphtolblau 179.
Naphtolgelb S 26.
Naphtolgrün 99.
Naphtolschwarz 68.
Naphtolsulfosäuren 49—51.
Naphtylaminschwarz 68.
Naphtylaminsulfosäuren 70.
Naphtylblau 229.
Naphtylviolett 229.
Narceïn 75.
Neucoccin 56.
Neugelb 25.
Neufuchsin 128.

CHEM. FLDG. U. C

Nilblau 180.
Nitroalizarin 89.
Nitrobenzolazo-Salicylsäure 60.
Nitrobromsalicylsäure 28.
Nitrokörper 24.
o Nitrophenylchlormilchsäure 279.
o Nitrophenyloxyacrylsäure 279.
o Nitrophenylpropiolsäure 275, 279.
Nitrosaminroth 76.
Nitrosodioxynaphtalin 99.
Nitrosonaphtol 98.
Nitrosophenol 97.

O.

Orange I 53.
Orange II 54.
Orange III 38.
Orange IV 39.
Orange G 54.
Orceïn 301.
Orcin 301.
Orcirufamin 186.
Orcirufin 186.
Orlean 297.
Orseille 301.
Orseilleersatz 43.
Orseillin 43.
Orthooxyazokörper 30, 31.
Oxazime 177, 178.
Oxazone 177, 182.
Oxindol 268.
Oxyazine 201.
Oxyazobenzol 45.
Oxyazonaphtalin 56.
Oxyazoverbindungen 45.
Oxyketonfarbstoffe 260, 261.
Oxythiodiphenylimid 176.

P.

Päonin 142.
Palatineorange 27.
Paraleukanilin 107, 120.
Paraphenylenblau 223.
Pararosanilin 119.
Pararosolsäure 141.
Paraazoanilin 42.
Patentblau 116.
Patentfustin 294.
Pentaoxyanthrachinon 94.
Persio 301.
Phenazin 191.
Phenetolroth 56.
Phenosafranin 207.
Phenolbidiazobenzol 63.
Phenoldiazobenzol 45.
Phenoldisazobenzol 63.
Phenolphtaleïn 148.
Phenylamidoazobenzol 39.
Phenylamidoazobenzolsulfosäure 39.
Phenylazo-m Phenylendiamin 41.
Phenylenbraun 43.
Phenylindol 267.
Phenylindulin 221.
Phenylrosaniline 133.
Phenylrosinduline 226.
Phloxin 155.
Phtaleïne 146.
Phtalophenon 148.
Pikrinsäure 25.
Pikrocyaminsäure 28.
Pittakall 143.
Polychroït 304.
Ponceau 2 G 56.
Ponceau R 56.
Ponceau 2 R 56.
Ponceau 3 R 56.
Ponceau 4 R 56.
Primerose à l'alcool 153.
Primulin 257.
Probefärben 17.
Prune 189.
Pseudoisatin 270.
Pseudomauveïn 216.
Purpurin 90.
Purpurschnecken (Farbstoff) 311.
Purrée 262.
Pyronin 105.

Q.

Quercetin 295.
Quercitrin 294.

R.

R Säure 51.
Resazurin 185.
Resorcinbenzeïn 145.
Resorcindisazobenzol 63.
Resorufamin 186.
Resorufin 183.
Rhamnetin 298.
Rhodamin 155.
Rhodamin S 157.
Roccellin 57.
Rosamine 119.
Rosanilin 127.
Rosanilinbase 110, 129.

Rosanilinsulfosäure 130.
Rosanilinfarbstoffe 112.
Rose 106.
Rose bengale 155.
Rosindon 225.
Rosindulin 225.
Rosinduline 223.
Rosolsäure 142.
Rosolsäurefarbstoffe 140.
Rothholz 291.
Rouge St. Denis 73.
Ruficarmin 307.
Ruficoccin 307.
Rutin 296.

S.

Safflor 303.
Safran 304.
Safranine 202.
Safranol 213.
Safransurrogat 25.
Safrosin 154.
Salicylgelb 28.
Santalin 303.
Säurefuchsin 130.
Säuregelb 38.
Säureviolett 125.
Sonnengelb 74.
Sonnengold 27.
Spaniolitmin 302.
Spriteosin 153.
Styrogallol 265.
Sulfonazurin 73.
Sultone 52.

T.

Tartrazin 78.
Teträthyldiamidotriphenylcarbinol 115.
Tetraäthylsafranin 210.
Tetrabromfluoresceïn 151.
Tetrabromresorufin 185.
Tetramethyldiamidobenzhydrol 102.
Tetramethyldiamidobenzophenon 102.
Tetramethyldiamidodiphenylmethan 101.
Tetramethyldiamidothiobenzophenon 103.
Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol 113.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan 114.
Tetramethylindamin 164.
Tetranitrodiphenol 27.
Tetranitronaphtol 27.
Tetranitrophenolphtaleïn 149.
Tetrazobenzol-Phenol 64.
Tetrazofarbstoffe 62.
Tetraoxyanthrachinone 92.
Thiazime 168.
Thiazol-Azofarbstoffe 258.
Thiazolfarbstoffe 256.
Thiazolgelb 259.
Thiazone 168, 175.
Thioflavin 258.
Thionin 170.
Thionol 176.
Thionolin 175.
Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins 172.
Tolusafranin 211.
Toluylenblau 165.
Toluylenroth 193, 199.
Triamidoazobenzol 43.
Triamidotriphenylcarbinol 119.
Triamidotriphenylmethan 107, 120.
Trinitrococcussäure 307.
Trinitrophenol 25.
Trioxyacetophenon 261.
Trioxyanthrachinone 89.
Triphenylmethan 100.
Triphenylmethan-Azofarbstoffe 118.
Triphenylmethanfarbstoffe 107.
Triphenylrosanilin 136.
Triphenylrosanilinsulfosäuren 136.
Tropäolin D 38.
Tropäolin O 45.
Tropäolin OO 39.
Tropäolin OOO No. 1 54.
Tropäolin OOO No. 2 53.
Tropäolin Y 45.
Türkischroth 88.

V.

Vesuvin 43.
Victoriablau 140.
Victoriaorange 25.
Violanilin 133.

W.

Wasserblau 137.
Wau 296.
Weselsky's Resorcinfarbstoffe 183.
Wollschwarz 68.

X.

Xanthone 260, 261.
Xanthorhamnin 298.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von

Dr. Heinrich Lange,

Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben von **Dr. Adolf Lehne.**

Preis des Jahrgangs von 24 Heften mit Mustern M. 16,—.

Tabellarische Uebersicht

über die

künstlichen organischen Farbstoffe

und ihre Anwendung in Färberei nnd Zeugdruck.

Von

Dr. Adolf Lehne,

Regierungrath im Kais. Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern.

Erscheint in sechs Lieferungen à M. 6,—.

Anilinschwarz

und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

von

Dr. E. Noelting, Director der Chemieschule in Mülhausen i. E.

und

Dr. A. Lehne, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit 11 Abbildungen im Text und 32 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln.

Preis in Leinwand gebunden M. 8,—.

Fortschritte der Theerfarbenfabrikation

und verwandter Geschäftszweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt

von

Dr. P. Friedländer,

Professor an der technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.

Theil I: 1877—1887. Preis M. 24,—. Theil II: 1887—1890. Preis M. 24,—.

Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern.

Von **J. J. Hummel,**

Professor der Färberei und Director der Abtheilung für Färberei am Yorkshire College in Leeds.

Deutsche Bearbeitung von

Dr. Edmund Knecht,

Director der Abtheilung für Chemie und Färberei an der Manchester Technical School, Redacteur des Journal of the Society of Dyers and Colourists.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.

Zweite vermehrte Auflage — Preis in Leinwand gebunden M. 8,—.

Der Zeugdruck.

Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe.

Von **Antonio Sansone,**

ehem. Director der Färbereischule in Manchester, z. Zt. bei der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Deutsche Ausgabe von

B. Pick,

Chemiker und Colorist, ehem. Assistent der Chemieschule in Mülhausen i. E.

Mit Text-Abbildungen, 23 Figuren-Tafeln und 12 Musterkarten.

Preis in Leinwand gebunden M. 10,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker

auf Grundlage der Vorschriften betreffend die Nahrungsmittelchemiker-Prüfung.

Von

Dr. Alfons Bujard und **Dr. Eduard Baier,**

Chemiker am städtischen chemischen Laboratorium in Stuttgart.

Ueber 500 Seiten 8°. Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 8,—.

Chemie

der

menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Von

Dr. J. König,

o. Hon.-Professor der Kgl. Akademie und Vorsteher der agrik.-chem. Versuchsstation in Münster i.W.

Erster Theil:

Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt. Mit einer Einleitung über die Ernährungslehre. Dritte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand gebunden Preis M. 25,—.

Zweiter Theil:

Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, ihre Darstellung, Zusammensetzung und Beschaffenheit, ihre Verfälschungen und deren Nachweis. Dritte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

In Leinwand gebunden Preis M. 30,—.

Das Wasser,

seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer.

Von

Dr. Ferd. Fischer.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand geb. M. 8,—.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. Fr. Böckmann,

Chemiker der Deutschen Solvay-Werke in Saaralben.

Zwei Bände.

Mit 194 Abbildungen. — Dritte, vermehrte und umgearbeitete Auflage.

Preis M. 32,—; geb. in 2 Halblederbände M. 36,—.

Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Von

G. Lunge.

Herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Sodafabrikanten

und unter Mitwirkung

der Commissions-Mitglieder **J. Stroof** (Griesheim), Vorsitzender, **Dr. Jacobsen** (Ludwigshafen) **Dr. E. Richters** (Saarau), **Dr. L. C. Schwab** (Bernburg), **Dr. Siermann** (Buckau).

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 14 in den Text gedruckten Figuren.

Preis in Leder geb. M. 7,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Herausgegeben von

Dr. Ferdinand Fischer.

— *Erscheint in halbmonatlichen Heften.* —

Preis für den Jahrgang von 24 Heften M. 20, —.

Bei direktem Bezuge oder durch den Buchhandel auch vierteljährliche Abonnements zum Preise von M. 5, —.

Vierteljahresschrift

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

Chemie der Nahrungs- und Genussmittel,

der

Gebrauchsgegenstände, sowie der hierher gehörenden Industriezweige.

Herausgegeben von

Dr. A. Hilger,
Professor an der Universität München.

Dr. R. Kayser,
Vorstand d. chem. Laborat. am bayer. Gewerbemuseum zu Nürnberg.

Dr. J. König,
Professor u. Vorstand der agrik.-chem. Versuchsstation zu Münster i. W.

Dr. E. Sell,
Professor an der Universität Berlin, Mitglied des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

1. Jahrgang.	*Das Jahr 1886.*	*4 Hefte.*	*M. 10,—.*	*5. Jahrgang.*	*Das Jahr 1890.*	*4 Hefte.*	*M. 14,—.*
2. Jahrgang.	*Das Jahr 1887.*	*4 Hefte.*	*M. 14,—.*	*6. Jahrgang.*	*Das Jahr 1891.*	*4 Hefte.*	*M. 14,—.*
3. Jahrgang.	*Das Jahr 1888.*	*4 Hefte.*	*M. 12,—.*	*7. Jahrgang.*	*Das Jahr 1892.*	*4 Hefte.*	*M. 12,—.*
4. Jahrgang.	*Das Jahr 1889.*	*4 Hefte.*	*M. 14,—.*	*8. Jahrgang.*	*Das Jahr 1893.*	*4 Hefte.*	*M. 12,—.*

Die chemische Untersuchung des Eisens.

Eine vollständige Zusammenstellung der bekanntesten Untersuchungsmethoden

für

Eisen, Stahl, Roheisen, Eisenerz, Kalkstein, Schlacke, Thon, Kohle, Koks, Verbrennungs- u. Generatorgase.

Von

Andrew Alexander Blair.

Vervollständigte deutsche Bearbeitung von L. Rürup, Hütten-Ingenieur.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden M. 6,—.

Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.

Nach eigenen Methoden.

Von

Dr. Alexander Classen.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 43 Holzschnitten und 1 lith. Tafel.

In Leinwand geb. M. 6,—.

Chemiker-Kalender.

Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner etc.

Von

Dr. Rudolf Biedermann.

In zwei Theilen.

I. Theil in Leinwandband. — II. Theil (Beilage) geheftet. Preis zusammen M. 4,—.
I. Theil in Lederband. — II. Theil (Beilage) geheftet. Preis zusammen M. 4,50.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

RETURN TO ➡ **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]	**1 MONTH**	
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C034772755

403929
TP 913
N6
1894
Chem Dept.
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY